

MŰSZERTANI KÖZLEMÉNYEK

**DOLOMITOSODÁS-
DEDOLOMITOSODÁS-
REKALCITOSODÁS
HIDROTERMÁLIS
KERETEK KÖZÖTT**

Lektor:
DR. ORAVECZ JÁNOS

Írta:
DR. KISS JÁNOS

Technikai szerkesztő:
HORVÁTHNÉ OLLÁRY GABRIELLA

Szakszerkesztő:
DR. DEÁK MARGIT

Kiadja a Magyar Állami Földtani Intézet
Felelős kiadó: DR. HÁMOR GÉZA igazgató
Készült a Magyar Állami Földtani Intézet nyomdájában,
IBM Composer szerdógépen, rotaprint sokszorosítással
Felelős vezető: Dékány Albert
Ívterjedelem: 5,6 A/5. Példányszám: 500. Engedélyszám: 59426/81.
ISSN 0324-4571

1. BEVEZETÉS

A mészközetek metasztatikus folyamatával kiterjedt irodalom foglalkozik. Az utóbbi évtizedek laboratóriumi modell-kísérletei az átalakulásnak (a kalcitrácshoz dolomit, MgCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 , ZnCO_3 , CoCO_3 , CdCO_3 -t stb.) számos mozzanatát világították meg. A dolomitrács kialakulására („dolomitósodás”) egynehány ellentmondó és további vizsgálatokra készítő tényadattal találkozhatunk. Ez idő szerint még mindig kérdéses a dolomitnak „normál” üledékföldtani keretek közötti a priori „primér-szingenetikus” képződése. Laboratóriumi modell-kísérleteink a címben megfogalmazott kérdést a „szilárd fázis : oldatrendszer” = $\text{CaCO}_3(\text{s}) : \text{MgCl}_2(\text{aq})$ etc. vizsgálata vonalán közelíti meg. Értékeli a fázis-átalakulásoknak kémiai, kristálykémiai jellemzőit, a folyamat fizikokémiai paraméterei közül elsősorban a hőmérséklet hatását és szerepét elemzi. A modell-kísérletek zárt rendszerben, autoklávban történtek. A kialakult kristályfázisok kémiai változásait, kristálykémiai-röntgendiffrakciós adatait táblázatok összesítik. Figyelmet érdemelnek a különböző hőfokon előállt fázisok δ_{O} és δ_{C} relatív izotópváltozásai.

Az alábbi binér-rendszerek vizsgálatára került sor:

a) CaCO_3 (kalcit) : $\text{MgCl}_2(\text{aq})$;

b) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ porlódolomit : $\text{MgCl}_2(\text{aq})$;

$T^\circ = 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 350^\circ\text{C}$.

Az oldat magnézium-koncentrációját úgy választottuk meg, hogy a szilárd-fázis kalciumjához az arányok $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 1,60; 70 : 30; 50 : 50$; és $30 : 70$ legyenek. A vázolt binér rendszerek dolomit (protodolomit), magnezit-barringtonit képződését („dolomitósodás”, „magnezitesedés”) írja le.

A kalcitrács majdnem teljes Ca^{2+} -pozíciója lecserélődhet. A fázisok nonsztöchiometrikusak, többnyire anionhiányosak voltak. A $\text{CaCO}_3(\text{s}) : \text{MgCl}_2(\text{aq})$ -rendszerben 175°C volt a dolomitképződés optimális hőmérséklete, e fölött zömmel MgCO_3 (magnezitrács) keletkezett. A dolomit (porló) Ca^{2+} pozícióinak nagyobb fokú lecserélését híg Mg-oldat-koncentrációk mozdítják elő, Mg-dús oldatok ellenkező hatást fejtenek ki, a dolomitnak legfeljebb 30%-a alakul át magnezitté.

c) $\text{MgCO}_3(\text{s})$ -magnezit : $\text{CaCl}_2(\text{aq})$;

d) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -porlódolomit : $\text{CaCl}_2(\text{aq})$.

A hőmérséklet $a-b$ -hez hasonló, az oldatkonzentrációk 1,0–2,5 mólosak voltak 2 : 1; 1 : 1 és 1 : 2 kationarányokkal.

e) „Meszes dolomit” : 2,5 mólos $\text{CaCl}_2(\text{aq})$

A $\text{MgCO}_3(\text{s}) : \text{CaCl}_2(\text{aq})$ -rendszer kalcit, aragonit, vaterit, dolomit és triklin $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ fázisokból állt. Ezek mennyiségi részvétele és a kristályfázisok rendezettsége hőmérsékletfüggő („rekalcitosodás”).

A $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 : \text{CaCl}_2(\text{aq})$ -rendszer vizsgálata a „dedolomitosodás” folyamatát kívánta követni és tisztázni. A hőmérséklet nagyságától függően korlátozott mennyiségű kalcit, aragonit, vaterit (?), MgCO_3 és $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ képződött. Természetes körülmények között alacsony hőmérsékleten a „dedolomitosodás” folyamata aligha játszódhat le, nagyobb hőfokon is korlátozott ennek lehetősége. A „rekalcitosodás” és a „dedolomitosodás” folyamatának korlátozott esetei a magnezit-dolomitnak kalcitnál nagyobb rács-energiával, kisebb callméreteivel, kisebb hőfokon bekövetkező entalpia-változásaival is kapcsolatba hozhatók.

* * *

A címben megjelölt rendszerek kristályfázisai a karbonátos kőzetek és a hidrotermális ércképződéssel járó kőzetelváltozások (dolomitosodás, magnezitesedés) egyik legtöbbet vizsgált ásványai. Képződésük esetei ellentmondó elemet tartalmaznak, az üledékföldtan vegyi üledékképződés egyik legvitatottabb és legtöbbet vizsgált kérdése. A dolomit-magnezit alapvetően abban különbözik a kalcitól, hogy a $\text{Mg}-\text{O}$ kötése inkább kovalensek, a $\text{Ca}-\text{O}$ kötélekek pedig 30–50%-ban ionos és kovalens kötéssel rendeződnek a rácsban. A dolomit Mg^{2+} -helyettesítése Fe^{2+} -, Mn^{2+} -, Zn^{2+} -, Pb^{2+} -, Co^{2+} -, Ca^{2+} -ionokkal korlátozott (Zn-dolomit; Pb-dolomit), a Ca^{2+} -helyettesítése $\text{Mg}^{2+}-\text{Fe}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ -ionokkal érzékeny cellatérfogat változásával jár.

GRAF D. L.—GOLDSCHMITH J. R. (1955, 1956, 1958b, 1960) a szobahőmérsékleten előállított Mg-kalcitot metastabilnak találta. A kalcitrács maximálisan 9% MgCO_3 -ot tartalmazhat 600 °C körül (GOLDSCHMITH J. R. 1959, 1961), más szerzők ezt 2%-ban rögzítették.

A Mg^{2+} oldhatósága $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O}$ -ban nagyobb, mint a $\text{Ca}^{2+}-(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O}$ -ban, ennél fogva a $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ — huntit — a stabilabb a $\text{Ca}_3\text{Mg}/\text{CO}_3$ -nál. RETZIUS (1975) ismertette konit $(\text{Ca}_3\text{Mg}/\text{CO}_3)_4$ átmeneti fázis csupán, természetes körülmények között ez dolomit és magnezit keveréke. A $\text{CaMg}_2(\text{CO}_3)$ összetételű leesbergit is elegykristály.

MEDLIN W. L. (1959) a $\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2+\text{urea}+\text{CO}_2$ -rendszerben az alábbi fázisokat állította elő:

120–150 °C = aragonit

120–200 °C = 5 $\text{MgO}(\text{CO}_2)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

200 °C = főleg dolomit

200–250 °C = kalcit, dolomit, magnezit és bázisos Mg-karbonát képződött.

Kevés NaCl jelenlétében a dolomit 210–230 °C között keletkezett, 6–7% NaCl jelenlétében nagyobb hőmérsékleten a következőképp módosult:

- 150 °C = aragonit, bázisos Mg-karbonát
- 150–210 °C = dolomit, kevés bázisos Mg-karbonát
- 230–350 °C = kalcit, dolomit, magnezit

A mintegy 230 kontrollkísérlettel kiegészült modellezést $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 1,60$ és $70 : 30; 50 : 50; 30 : 70$ rendszerekben végeztük 25 °C–300–(350) °C között.

2. „DOLOMITOSODÁS—MAGNEZITESEDÉS” PROBLÉMAKÖRE

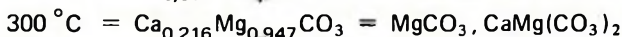
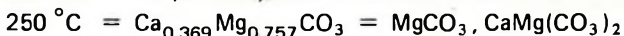
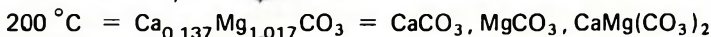
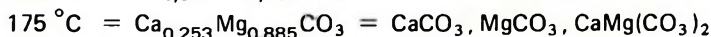
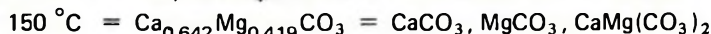
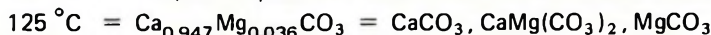
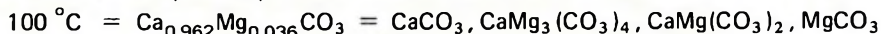
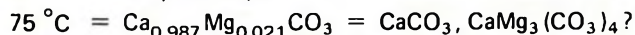
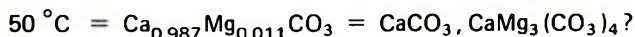
2.1. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ -KALCIT+ MgCl_2 — H_2O -RENDSZER (A kalcit dolomitosodása, magnezitesedése)

2.1.1. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ — $\text{Mg}^{2+} = 1 : 1,60$

A dolgozat a vegyelemzések mellett a kristálykémiai számításokat, a röntgendiffrakciók adatsorát és scanning felvételeket értékeli. A röntgendiffrakciók tételes-táblázatos közlése meghaladja a dolgozat kereteit. A kristálykémiai értékelések figyelembevételével a kalcitrács magnézium felvétele az oldat koncentrációjától függően 175–200 °C-tól hirtelen megnő, a kristályfázis CaO -értékei rohamosan csökkennek. Legszembetűnőbb változás a $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 1,60$ rendszerben 150 °C-tól kezdődően érzéklődik, ahol a kalcium ki-lépését a magnéziumnak majdnem azonos mértékű beépülése, ill. kristályos fázis képződése követi.

A vegyelemzési, röntgen- és mikroszkópos vizsgálatok alapján a kalcitrács magnézium-felvétel 100 °C-ig korlátozottan a kalcitrács összeroppanása nélkül történik. 50 °C és 75 °C között az uralkodó kalcit mellett átmeneti fázisként $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ és Ca -dolomit (protodolomit) jelenléte igazolható. A kalcitrács összeroppanása 175–200 °C között következik be, helyét MgCO_3 és $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ veszi át, amelyek a kiindulási anyag (kalcit) szemcseösszetételét is észrevehetően megváltoztatják.

Az elemzésekből értékelhető sztöchiometriai képlet alapjául a kalcium atomkvociensei a mérvadók:



Izotópvizsgálatok alapján a δ_o egyértelműen követi a δ_c ingadozásait, ezek egyrészt az anyafázis (CaCO_3) — Ca^{2+} , másrészt $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ változásaival korrelálhatók. A természe-

tes dolomit és MgCO_3 δ_{O} és δ_{C} rendkívül nagymértvű szóródásai egyértelműen nem értelmezhetők, aligha lehet a feltárásuk során – esetleg – fellépő izotóphígulás–differenciálódás rovására írni. Az 50–300 °C-on keletkezett kristályfázisok δ_{O} – δ_{C} értékei a hőmérséklet növekedésével csökkennek. A Ca^{2+} , Mg^{2+} és Ca/Mg-mal történő összefüggéseket az 1. ábrán tüntettük fel.

2.1.2. $\text{CaCO}_{3(s)}\text{--Mg}^{2+} = 70 : 30$

A rendszer összesített vegyelemzés adatsorát az 1. táblázat tartalmazza.

2.1.2.1. Vegyelemzések értékelése (1., 2. táblázat)

- 50–100 °C = CaCO – MgO %-ban alig észrevehető változás
 125 °C = A kiindulási anyagból –1,20% CaO -vesztés; +0,13% MgO
 150 °C = –3,35% CaO -csökkenés és 2,97% MgO -növekedés
 175 °C = Rohamos CaO % csökkenés, hasonló mértvű MgO -növekedés. A kiinduláshoz viszonyítva = –35,39% CaO és +16,99% MgO
 200–225 °C = Átlagosan 47,25%-os CaO -csökkenés és +23,28% MgO -növekedés
 250 °C = 55,04%-os CaO -csökkenés és 25,16% MgO -többlet
 275 °C = 49,82%-os CaO
 300 °C = Elvileg az egész kalcium lecserélődik, a szilárd-fázis mindössze $\text{CaO} = 1,23\%$ -ot tartalmaz. A kristályfázis lényegében MgCO_3 -ból áll, 47,87% MgO -tartalommal + $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Irodalmi $\text{MgCO}_3 = 45,43\%$ MgO)

2.1.2.2. Kristályfázisok

- 50–150 °C = CaCO_3 (kalcit) uralkodó $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (barringtonit) szennyezés és huntit 125 °C-ig feltételezett komponens.
 175 °C CaCO_3 (kalcit) és dolomit kb. azonos eloszlású, a MgCO_3 és $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ járulékos komponens.
 200 °C = A dolomit a legrendezettebb kristályfázis, mennyisége a MgCO_3 -t felülmúlja, a $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ alárendelt, a kalcit eltűnik.
 225–250 °C = A MgCO_3 az uralkodó fázis, mennyisége a dolomitét 3–5%-ban haladja meg. A $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ állandó kísérő komponens, a $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ (huntit) jelenléte kétséges.
 300 °C = Uralkodó MgCO_3 1,23% CaO -szennyezéssel és a kristályok felületén $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -val.

Az 50 °C-on kimutatott bázisos Mg-karbonát ($\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) minden kísérleti min-tában kis mennyiségben jelentkezett, amely scanning-felvételek alapján a kísérlet befejeztével mellékkomponensként keletkezett epigén termék, nem tekinthető a dolomit és a MgCO_3 (magnezit) átmeneti fázisának.

Kísérlet jele	Rendszer	Ca : Mg	C°	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
Ca– 1	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	50	56,00	0,34	43,29	0,05	0,42
Ca– 2	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	50	56,34	0,14	43,25	0,04	0,49
Ca– 3	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	50	55,86	0,14	43,25	0,04	0,49
Ca– 4	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	75	56,53	–	43,46	0,03	0,19
Ca– 5	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	75	56,25	0,03	43,14	0,02	0,11
Ca– 6	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	75	56,02	0,06	43,66	0,02	0,03
Ca– 7	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	100	55,39	0,21	43,36	0,02	
Ca– 8	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	100	55,01	0,25	43,70	0,02	
Ca– 9	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	100	55,20	0,15	43,31	0,01	
Ca–10	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	125	54,20	0,15	43,31	0,01	
Ca–11	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	125	54,90	0,61	43,51	0,02	
Ca–12	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	125	48,89	6,26	44,49	0,02	0,15
Ca–13	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	150	52,65	2,97	43,89	0,02	
Ca–14	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	150	46,40	8,42	43,39	0,01	0,09
Ca–15	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	150	33,15	19,61	46,58	0,03	0,11
Ca–16	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	175	36,18	16,99	44,44	0,20	0,04
Ca–17	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	175	18,27	32,31	46,62	0,20	0,23
Ca–18	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	175	4,87	44,08	50,30	0,10	0,04
Ca–19	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	200	30,12	23,23	45,24		0,24
Ca–20	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	200	16,65	34,00	43,04		6,51
Ca–21	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	200	0,95	48,12	47,86		0,31
Ca–22	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	225	28,95	23,12	45,65	0,28	0,15
Ca–22/2	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)							
Ca–23	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	225	13,50	35,56	47,81	0,2	0,25
Ca–23/2	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)							
Ca–24	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	225	1,88	45,83	47,20	0,2	0,43
Ca–24/2	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)							
Ca–26	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	250	25,18	25,16	42,77	0,2	0,27
Ca–26/2	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)							
Ca–25	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	250	2,66	45,47	48,63	0,2	0,24
Ca–25/2	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)							
Ca–27	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	250	1,52	45,24	45,55	0,2	0,36
Ca–27/2	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)							

1. táblázat

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	H ₂ O			
0,9985	0,0084	0,9836	0,0014	0,0233	164,7	118,8	Ca-1 < Mg-2
1,0046	0,0034	0,9827	0,0011	0,0271	402,4	295,4	Ca-1
0,9960	0,0034	0,9827	0,0011	0,0271	399,0	292,9	Ca-1 > Mg-2
1,0080	—	0,9875	0,0008	0,0105	—	—	Ca-1 > Mg-2
1,0030	0,0007	0,9802	0,0005	0,0061	187,5	143,2	Ca-1 > Mg-2
0,9989	0,0014	0,9220	0,0005	0,0016	933,6	713,5	Ca-1 > Mg-2
0,9876	0,0052	0,9852	0,0005		263,7	189,9	Ca-1 > Mg-2
0,9809	0,0062	0,9929	0,0005		220,0	158,2	Ca-1 > Mg-1 > Mg-2
0,9843	0,0037	0,9840	0,0002		368,0	266,0	Ca-1 > Mg-1 > Mg-2
0,9664	0,0037	0,9840	0,0002		361,3	261,1	Ca-1 > Mg-2 > H? + (?)
0,9789	0,0151	0,9886	0,0005		90,0	64,82	Ca-1 > Mg-1 > Mg-2
0,8718	0,1552	0,0108	0,0005	0,0083	7,81	5,62	Ca-1 > Mg-1 > Mg-2
0,9388	0,0736	0,9972	0,0005		17,72	12,75	Ca-1 > Mg-2
0,8273	0,2088	0,9858	0,0002	0,0049	5,51	3,96	Ca-1 > Mg-1 > Mg-2
0,5911	0,4863	1,0583	0,0008	0,0061	1,69	1,21	Ca-1 > Mg-1 > Mg-2
0,6451	0,4213	1,0097	0,0056	0,0022	2,129	1,531	Ca-1 ≈ D; Mg-1 > Mg-2
0,3257	0,8013	1,0592	0,0056	0,0127	0,565	0,406	D > Mg-1 > (Mg-2 > Ca-1)
0,0868	1,0932	1,1428	0,0028	0,0022	0,1104	0,079	D < Mg-1 > Mg-2 > Ca-1
0,5371	0,5761	1,0279		0,0133			D > Mg-1 > Mg-2
0,2969	0,8432	0,9779		0,3616			Mg-1 ≈ D > Mg-2
0,0169	1,1870	1,0874		0,0133			Mg-1 ≈ Mg-2 + D (?)
0,5158	0,5734	1,0372	0,0078	0,0083	1,252	0,899	Mg-1 ≈ D > Mg-2 + H?
0,2407	0,9061	1,063	0,0056	0,0138	0,360	0,265	Mg-1 > Ca-1 + Mg-2
0,0335	1,1366	1,0724	0,0056	0,0238	0,041	0,0294	Mg-1 > Mg-2 > Ca-1
0,4490	0,6240	0,9718	0,0056	0,0150	1,0007	0,7195	Mg-1 ≈ D > Mg-2 + H?
0,0470	1,1277	1,1049	0,0056	0,0133	0,0585	0,0416	Mg-1 > Mg-2
0,0271	1,1220	1,0349	0,0056	0,0200	0,0335	0,0241	Mg-1 > Mg-2

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	C°	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
Ca–28	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	275	28,10	23,41	44,24		0,89
Ca–29	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	275	7,67	42,24	50,07		–
Ca–30	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	275	1,07	46,25	46,76		–
Ca–31	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	300	1,23	47,87	48,70		–
Ca–33	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	300	29,80	22,48	47,68		–
Ca–32	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	300	0,71	48,09	50,00		–
Ca–34	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	350	30,67	26,88	41,93		0,31
Ca–35	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	350	25,31	27,30	43,16		0,32
Ca–36	CaCO ₃ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	350	nyom	60,70	21,40		0,56

2.1.3. CaCO_{3(s)}–Mg²⁺ = 50 : 50

2.1.3.1. Vegyelemzések értékelése (1., 2. táblázat)

- 50– 75 °C = CaO–MgO %-os eloszlásában nincs alapvető változás
 100–125 °C = 1,91–2,10% CaO-csökkenés és +0,25–0,61% MgO-növekedés
 150 °C = –9,60% CaO-csökkenéssel és +8,42% MgO-növekedéssel határozott szerkezeti átrendeződés indul, a 70 : 30 rendszerhez hasonlóan 175 °C-on exponenciális jellegűvé válik
 175 °C = 37,73%-os CaO-csökkenés és +32,31% MgO-növekedés
 200–225 °C = 39,35–44,50% CaO-csökkenés és 34,00–36,56% MgO-növekedés
 250 °C = Ca²⁺ lecserélése és Mg²⁺ beépülése tovább fokozódik (–53,34% CaO, +45,57% Mg)
 275–300 °C = Megtorpan a Ca²⁺ további lecserélése és új MgCO₃ képződése. Növekvő Ca²⁺ szennyezettségű (7,67–29,80%) MgCO₃ mellett a dolomit újra-képződik (300°)

A Ca : Mg = 50 : 50 rendszerben nagyobb hőintervallumban nagyobb a Mg²⁺-beépülés mint a 70 : 30 rendszerben. Optimális mértéke ennek 250 °C-on, Ca : Mg = 70 : 30-ban 300 °C-on volt. A 300 °C-on tapasztalt –46,86% CaO-csökkenés és 22,48% MgO-növekedés feltehetően korrekcióra szorul.

2.1.3.2. Kristályfázisok

- 50 °C = CaCO₃ (kalcit) a kizárólagos elegyrész
 75 °C = CaCO₃ (kalcit) >MgCO₃ · 2 H₂O (barringtonit) jellemzi
 100–150 °C = Kalcit >MgCO₃ (magnezit) >MgCO₃ · 2 H₂O. A magnezit képződése 100 °C-on indul, a 70 : 30 rendszerben 175 °C-on tapasztaltuk.
 175 °C = Ca,Mg(CO₃)₂ >MgCO₃ >MgCO₃ · 2 H₂O >kalcit a fázisok sorrendje.

1. táblázat folytatása

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	H ₂ O			
0,5011	0,5806	1,0052		0,4944			Mg-1 ≈ Ca-1 > Mg-2
0,1367	1,0476	1,0624					Mg-1 > Mg-2
0,0190	1,1470	1,0624					Mg-1 > Mg-2
0,0219	1,1872	1,1065					Mg-1 > Mg-2
0,5313	0,5575	1,0833					Mg-1 > D > Mg-2
0,0126	1,1927	1,1361					Mg-1 > Mg-2 + H?
0,5468	0,6666	0,9527		0,0172			
0,4513	0,6770	0,9806		0,0177			
–	1,5054	0,4862		0,0811			

Megjegyzés: A Ca : Mg = 70 : 30 rendszerben 175 °C-on a dolomit a kalcittal közel egyensúlyban levő fázisok voltak, itt a MgCO₃ + CaCO₃-mal kb. azonos eloszlású.

225 °C = MgCO₃ > kalcit > MgCO₃ • 2 H₂O. A dolomit teljesen kimarad!

250–275 °C = A MgCO₃-képződés optimális hőtartománya epigén MgCO₃ • 2 H₂O-val, dolomit és kalcit nélkül

300 °C = MgCO₃ > Ca, Mg(CO₃)₂ + MgCO₃ • 2 H₂O

A dolomitnak újabb megjelenése arra utal, hogy képződésének legnagyobb stabilitása – zárt rendszerben – 175 °C, és 300 °C hőtartományok területére esik.

2.1.4. CaCO_{3(s)}–Mg²⁺ = 30 : 70

2.1.4.1. A vegyelemzések értékelése (1., 2. táblázat)

50–100 °C = Az előző rendszerekhez közel azonos szinten mozgó CaO-vesztesség, ill. MgO-növekedés (0,06–0,15%)

125 °C = Első nagyobb mérvű változás = 12,70%-os CaO-csökkenés és +6,26% MgO-növekedés

150 °C = 40,80%-os CaO-csökkenés és +19,61% MgO-növekedés

175 °C = A kristályfázis összetétele: MgO = 44,08%, CaO = 4,87%
A MgCO₃ képződése az optimum felé közelít!

225–275 °C = A kristályfázis középtétkben MgO = 45,77%, CaO = 1,49%-ot tartalmazott

300 °C = A képződött MgCO₃+MgCO₃ • 2 H₂O+CaMg(CO₃)₂-et CaO = 0,71%, MgO = 48,09%, CO₃ = 50,00% jellemzi

A CaCO_{3(s2)}–MgCl_{2(aq)} leghigabb (30 : 70) rendszerekben 300 °C-on, az 50 : 50-ban 250 °C-on, a legtöményebb (30 : 70) rendszerekben már 175–300 °C volt az optimális magnezitképződés.

2. táblázat

Ca ²⁺ /Mg ²⁺	70 : 30		50 : 50		30 : 70	
C°	CaO %	MgO %	CaO %	MgO %	CaO %	MgO %
50°	– 0,14	+ 0,34	+ 0,46	+ 0,14	– 0,39	+ 0,14
75°	– 0,80	+ 0,30	+ 0,30	+ 0,03	– 0,07	+ 0,06
100°	– 1,23	+ 0,21	– 1,91	+ 0,25	– 1,57	+ 0,15
125°	– 3,55	+ 0,15	– 2,10	+ 0,61	–12,82	+ 6,26
150°	– 6,12	+ 2,97	–17,36	+ 8,42	–40,89	+19,61
175°	–35,49	+16,99	–67,42	+32,31	–91,32	+44,08
200°	–46,29	+23,23	–70,39	+34,00	–98,31	+48,12
225°	–48,38	+23,12	–75,66	+36,57	–96,65	+45,83
250°	–55,10	+25,16	–97,25	+45,47	–97,29	+45,24
275°	–49,90	+23,41	–86,35	+42,24	–98,09	+46,25
300°	–97,81	+47,87	(–46,86)	(+22,48)	–98,73	+48,09

2.1.4.2. Kristályfázisok jellemzése

- 50–100 °C = CaCO₃ (kalcit) > MgCO₃ • 2 H₂O
 125–150 °C = CaCO₃ (kalcit) > MgCO₃ + MgCO₃ • 2 H₂O
 175 °C = MgCO₃ > dolomit + MgCO₃ • 2 H₂O
 200 °C = MgCO₃ • 2 H₂O + dolomit (?)
 225–275 °C = MgCO₃ + MgCO₃ • 2 H₂O és 225 °C-on kalcitszennyezés
 300 °C = MgCO₃ + [MgCO₃ • 2 H₂O + CaMg(CO₃)₂?]

BABČAN J. (1977) a magnezit-képződés alsó határait 30–50 °C-on, a dolomitét >30 °C-on észlelte, ill. tételezi fel természetes körülmények között. A kalcit : Mg²⁺-rendszerek <100 °C kísérletek fázisai között a fentieket sosem tapasztaltuk. A dolomitnak magnezitté alakulása (metaszomatozisa) viszont már 50 °C-on is bekövetkezhet.

A NaCl bebelső standard-del korrigált röntgendiffrakciók adataiból értékelt kalcit–dolomit–magnezit rácsparamétereit a 3. táblázat tartalmazza. A kísérleti fázisoknak hexagonális cellára számított a_0 – c_0 , ill. c_0/a_0 értékei az irodalmi adatokhoz viszonyítva tendenciózan ingadoznak. Összehasonlítás alapjául GOLDSCHMITH J. R.–GRAF D. L.–HEARD H. C. adatait vettük figyelembe:

	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c_0/a_0 (Å)
Kalcit	4,990	17,061	3,419
Magnezit	4,633	15,016	3,241
Dolomit (rácshibás)	4,8050	16,045	3,3392
Dolomit (kation rendezett)	4,8079	16,010	3,3299

A CaCO_{3(s)}–Mg_(aq) = 70 : 30-rendszer kalcit kristálya c_0 -szerint nyúlt cella, amely emelkedő hőmérsékleten – ingadozásokkal – egyértelműen nagyobb GOLDSCHMITH J. R.

et al. adatainál. Legnagyobb cellatérfogat növekedést $100\text{--}125^\circ\text{C}$ tartományokban tapasztaltunk (370,607–371,904), míg nagyobb hőmérsékletek tartományaiban jól kivehető csökkenést észleltünk. A 175°C -tól keletkező rácshibás dolomit a_0 szerint nyúltabbnak, c_0 irányban torzult cellának bizonyult. A dolomittal együtt keletkezett MgCO_3 $a_0\text{--}c_0$, valamint c_0/a_0 értékei növekvő hőmérsékleten keletkezett kristályaiban kissé torzult cellára utalnak.

A $\text{CaCO}_3(\text{s})\text{--Mg}(\text{aq}) = 50 : 50$ rendszer kalcit fázisainak $a_0\text{--}c_0$ adatai irodalmi értékekkel szemben egyértelműen nagyobbak, a c_0/a_0 értékek is nyúlt cellát jeleznek. A 175°C -on uralkodó fázisként képződött dolomit cellája a_0 és c_0 szerint kissé nyúlt, a c_0/a_0 alapján a kation-rendeztett cellától alig különbözik ($\Delta = -0,009 \text{ \AA}$). A 100°C -on képződött MgCO_3 $a_0\text{--}c_0$ értékei ideálisan megközelítik az irodalmi adatokat; legnagyobb ingadozásokat a $125\text{--}150^\circ\text{C}$ és a 175°C -on keletkezett magnezit fázisaiban tapasztaltunk ($c_0/a_0 = +0,26 \text{ \AA}$, ill. $-0,079$ és $-0,058 \text{ \AA}$). A hőmérséklet növekedésével a magnezit $c_0\text{--}a_0$ alapján fokozatosan torzuló cellatípus felé mutat.

A $\text{CaCO}_3(\text{s})\text{--Mg}(\text{aq}) = 30 : 70$ rendszer kalcitfázisainak cellatorzulása tovább fokozódik, legnagyobb fokú deformálódást a 150°C -on keletkezett kristályok $a_0\text{--}c_0$ értékeiben észleltük; általában c_0 szerinti megnyúlások jellemzik.

A 175°C -on képződött ($\text{Ca} : \text{Mg} = 30 : 70$ rendszer) dolomitfázis a kevés $d/\text{\AA}$ alapján nem értékelhetők. A MgCO_3 -fázisok a_0 cellaélhosszai az irodalmi értékeknél rövidebb, a c_0/a_0 alapján lapult-torzult cellatípusok.

A 2. táblázat a $\text{Ca} : \text{Mg} = 70 : 30; 50 : 50; 30 : 70$ rendszerek kristályfázisainak %-ban kifejezett CaO -vesztését, ill. MgO -felvételét összesíti a kiindulási CaCO_3 -hoz viszonyítva.

A $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 1,6$ és $\text{Ca} : \text{Mg} = 70 : 30; 50 : 50$ és $30 : 70$ rendszerű vizsgálatok MEDLING W. J. (1959) és mások eredményeivel (dolomit-magnezitképződés) összhangban megerősítik a korábbi feltevést, hogy a dolomit a mészkővel (kalcit) szingenetikusán, a vegyi üledékképződés („szobahőmérséklet”) során aligha (nem) képződhet. A kalcitrács magnézium beépülésének toleranciája szobahőmérsékleten korlátozott, az üledékképződés hőmérsékletén a mészkő (kalcit) Mg „szennyezése” metastabil – átmeneti, huntit, ill. „protodolomit” alakban lehet jelen, amely a mészkőnek nagyobb geotermikus körülmények közé kerülésével diagenetikusán alakulhat át dolomittá. A Mg^{2+} -tartalmú oldatok hatására a mészkő 100°C fölötti hőmérsékleten (magnézium ionkoncentrációjától függően) a kalcitrács „zsugorodásával” közvetlenül dolomittá, ill. magnetitté alakulhat. Ilyen földtani miliőt termosztatált hőfluxus biztosíthat (pl. tenger alatti exhaláció, Mg^{2+} -dús oldatok).

A mészkővel ritmusosan változó dolomitpadok képződése a fentiek figyelembevételével több tényezővel magyarázható.

a) A „dolomitpadok” a priori „protodolomit” összetételűek voltak, a „ Mg -dús” mészkő Ca/Mg rendezetlen kalcitból állt, diagenetikusán rendeződött dolomittá.

b) A „dolomittá” alakult mészkőpadok – a priori – több nagyságrenddel kisebb szemcseméretű és rácshibás kalcit (10T4) síkjai „nagyobb” magnéziumfelvételt biztosíthatnak, ezek dolomitszerkezetbe rendeződtek.

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	C°	K A L C I T			
				a _o	c _o	c _o /a _o	v
Ca– 1	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	50	4,99618	17,09576	3,42178	369,568
Ca– 4	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	75	4,98614	17,06785	3,42306	367,483
Ca– 7	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	100	4,98982	17,18751	3,44451	370,607
Ca–10	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	125	5,00404	17,14977	3,42718	371,904
Ca–13	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	150	4,89835	17,05140	3,48105	354,315
Ca–16	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	175	4,99421	17,09755	3,42347	369,316
Ca–19	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	200				
Ca–22	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	225				
Ca–26	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	250				
Ca–28	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	275				
Ca–31	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	300				
Ca–34	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	70 : 30	350				
Ca– 2	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	50	4,99686	17,06451	3,41505	368,993
Ca– 5	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	75	5,16890	16,22175	3,13834	375,339
Ca– 8	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	100	5,13900	18,13548	3,52899	567,615(?)
Ca–11	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	125	4,99497	17,13571	3,43112	370,252
Ca–14	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	150	4,99973	17,10280	3,42074	370,247
Ca–17	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	175				
Ca–20	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	200				
Ca–23	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	250				
Ca–25	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	275				
Ca–29	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	300				
Ca–32	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	50 : 50	350				
Ca– 3	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	50	5,00079	17,10521	3,42050	370,456
Ca– 6	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	75	4,99695	17,15753	3,43360	371,018
Ca– 9	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	100	4,99719	17,08837	3,41959	369,569
Ca–12	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	125	4,98584	17,13987	3,43771	368,990
Ca–15	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	150	5,87302	19,48851	3,31831	482,146
Ca–18	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	175				
Ca–21	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	200				
Ca–24	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	225				
Ca–27	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	250				
Ca–30	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	275				
Ca–33	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	300				
Ca–36	CaCO ₃ (sz) MgCl ₂ (aq)	30 : 70	350				

D O L O M I T				M A G N E Z I T			
a_o	c_o	c_o/a_o	V	a_o	c_o	c_o/a_o	V
4,83061	15,97073	3,30615	322,745	4,59349	15,04297	3,27478	274,884
4,81165	16,03585	3,33271	321,522	4,62022	14,98238	3,24278	276,973
4,77795	15,96640	3,34171	315,662	4,63042	14,96236	3,23132	277,824
				4,67085	15,18404	3,25081	286,886
				4,62398	15,00705	3,24549	277,880
				4,71022	15,38937	3,26723	272,457
				5,09033	16,09081	3,16106	361,077(?)
4,82589	16,06534	3,32898	324,023	4,66003	14,83471	3,18339	278,989
				4,65215	14,99093	3,22236	280,975
				4,64578	14,89591	3,20633	278,429
				4,58112	14,96200	3,26601	271,935
				4,65467	15,08031	3,23984	282,953
				4,66542	15,06883	3,22990	284,048
				4,73069	15,14805	3,20208	293,587
				4,63192	15,01028	3,24061	278,896
				4,64082	15,00621	3,23352	279,893

Az élő szervezetek (pl. mészalgatelepek) = 25–29% MgCO_3 -ot tartalmazhatnak, ennek akkumulálása elsősorban bázisos MgCO_3 alakban történhet (CHAVE K. E. 1952). Elképzelhető, hogy a bázisos Mg-karbonátoknak valamelyik metastabil változata mészdús környezetben (mészapadok, algatelepek, mészkő és brine közvetítésével keletkező bázisos Mg-karbonát rétegek váltakozása) Ca-felvétellel diagenetikusan dolomittá rendeződik(?).

2.2. PORLÓ DOLOMIT + MgCl_2 – H_2O -RENDSZER

A kísérleteket viszonylag tiszta pilisvörösvári porló dolomit anyagán végeztük.

A porló dolomit vegyelemzési adatai a „szennyező” kísérőkkel és kristályfázis képlete az alábbi:

SiO_2	0,18%
Al_2O_3	0,22%
Fe_2O_3	0,08%
CaO	30,16%
MgO	21,60%
Na_2O	1,55%
K_2O	0,04%
$-\text{H}_2\text{O}$	0,05%
CO_2	46,41%
	<hr/>
	100,29%

SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O és $-\text{H}_2\text{O}$ levonásával (= –2,12%) az összetétele az alábbi:

CaO	30,72%
MgO	22,00%
CO_2	47,28%
	<hr/>
	100,00%,

képlete $\text{Ca}_{0,5456}\text{Mg}_{0,5456}\text{C}_{1,0743}$ összességében kationhiányos ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) dolomit. A kationhiányos (lényegében Mg^{2+} -hiány) kiindulási anyag „rendezetlen” dolomit-rácsú volt.

Az irodalmi adatok összesítésével

a magnezit = a) zömmel $\text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ -szennyezéssel 50%-ban kation hiányos

b) $\text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ -szennyezés esetén 50%-ban anionhiányos

a dolomit = a) 75%-ban kationtöbblettel rendelkezik (=anionhiány) Fe^{2+} és $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ nyomelemekkel és

b) 25%-ban aniontöbbletű $\text{Fe}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$ szennyezésekkel. Úgy tűnik, hogy a „szennyezésmentes” dolomit inkább kationhiányos.

A szilárdfázis-oldat vizsgálatok következő rendszerekben folytak:

a) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s}) + \text{MgCl}_2(\text{aq})$; $\text{Ca} : \text{Mg} = 70 : 30$

b) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s}) + \text{MgCl}_2(\text{aq})$; $\text{Ca} : \text{Mg} = 70 : 50$

c) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s}) + \text{MgCl}_2(\text{aq})$; $\text{Ca} : \text{Mg} = 30 : 70$

$T = 50, 75, 100, 125, 175, 200, 250, 300^\circ\text{C}$.

2.2.1. Porló dolomit : $\text{Mg}^{2+} = 70 : 30$ (4., 5. táblázat)

2.2.1.1. Vegyelemzések értékelése

- 50–150 °C = 2% alatti ingadozásokkal középértékben 0,79% CaO-veszteséggel és 0,70% MgO-növekedéssel járó hőtartomány
- 175 °C = Alapvető változás: a $\text{CaCO}_3 + \text{MgCl}_2$ -rendszerben ez volt a dolomitképződés optimális hőfoka. Itt 17,95% a CaO-csökkenés (a CaO = 58,43%-a) és 16,13% a MgO-növekedés (73,32%-kal) jelentkezett
- 200 °C = A kationcsere mértéke kissé megtorpan, középértékben 6,27% a CaO-csökkenés és 6,25% a MgO-növekedés
- 225–300 °C = A porló dolomitból középértékben 29,94% CaO (=97,46%-kal) oldódott ki és átlagosan további 25,25% MgO épült be. 300 °C-on a dolomitból a kalcium majdnem teljesen (=99,15%) kioldódott, az új fázis MgO-mennyisége 22,0%-ról 48,61%-ra nőtt.

2.2.1.2. Kristályfázisok

- 50–150 °C = A dolomit az uralkodó fázis, a $\text{MgCO}_3 + \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 1–2%
- 175 °C = A MgCO_3 mennyisége közel azonos a dolomittal + $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. A $\text{CaCO}_3 + \text{MgCl}_2 = 70 : 30$ rendszerben itt észleltük a dolomit első megjelenését.
- 200 °C = A $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ a MgCO_3 -ot meghaladó mennyiségben van jelen, a $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ alárendelt
- 225–300 °C = A MgCO_3 az uralkodó kristályfázis, a dolomit és a $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ járulékos komponens

2.2.2. Porló dolomit : $\text{Mg}^{2+} = 50 : 50$ (4., 5. táblázat)

2.2.2.1. Vegyelemzések értékelése

- 50–150 °C = Középértékben 0,56% CaO-csökkenés és 0,45% MgO-növekedés jellemzi
- 175 °C = A kationcsere kb. 1/3-a a 70 : 30-rendszerhez viszonyítva. A CaO = 5,90%-kal csökkent, a MgO 6,52%-kal nőtt
- 200 °C = CaO = 15,86% (=51,63%-os) csökkenés és 14,45% MgO (=65,68%-os) növekedés jellemzi. 200 °C-tól nagyobb hőmérsékleten rohamos változás tapasztalható, de 200–300 °C között ez az érték nem éri el a 70 : 30-rendszer nagyságát
- 225 °C = 21,09%-kal kisebb a CaO- és 19,22%-kal nagyobb a termék MgO-tartalma (=68,65%-os a CaO-csökkenés és 87,36%-os a MgO-növekedés)
- 250 °C = A kiindulási anyagban (porló dolomit) 70,15%-os CaO-csökkenés és 86,82%-os MgO-növekedés jelentkezett

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	C°	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
Mg–40	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	50	30,08	22,43	47,46		–
Mg–43	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	75	28,99	23,25	47,80		–
Mg–46	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	100	30,66	22,25	47,37		–
Mg–49	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	125	29,93	22,58	47,81		–
Mg–52	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	150	30,00	22,99	46,79		0,16
Mg–55	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	175	12,77	38,13	49,16		–
Mg–58	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	200	24,45	28,25	44,99		0,33
Mg–61	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	225	0,75	48,58	46,36		0,16
Mg–66	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	250	1,25	44,16	40,95		7,08
Mg–69	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	275	0,75	47,63	41,18		0,69
Mg–70	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	300	0,36	48,61	30,97		2,21
Mg–73	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	70 : 30	350	–	–	–		–
Mg–41	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	50	29,63	22,78	47,95		–
Mg–44	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	75	30,09	22,36	47,62		–
Mg–47	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	100	30,43	22,25	47,70		–
Mg–50	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	125	30,55	22,25	15,72		–
Mg–53	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	150	30,19	22,60	45,36		0,24
Mg–56	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	175	24,82	26,52	46,46		–
Mg–59	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	200	14,86	36,45	46,58		0,31
Mg–62	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	225	9,63	41,22	49,06		–
Mg–65	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	250	9,17	41,10	43,81		–
Mg–68	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	275	0,91	40,59	36,69		0,82
Mg–71	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	300	0,25	47,66	32,08		2,22
Mg–74	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	50 : 50	350	–	–	–		–
Mg–42	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	50	29,74	22,61	47,81		–
Mg–45	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	75	29,76	22,63	48,02		–
Mg–48	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	100	30,40	22,08	47,73		–
Mg–51	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	125	30,00	22,55	47,88		–
Mg–54	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	150	29,94	22,75	47,04		–
Mg–57	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	175	27,96	23,83	46,36		1,20
Mg–60	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	200	21,07	30,22	45,26		0,16
Mg–63	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	225	19,97	32,94	44,73		–
Mg–64	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	250	24,54	26,51	42,88		0,52
Mg–67	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	275	20,80	29,99	41,33		0,58
Mg–72	CaMg(CO ₃) ₂ (sz) + MgCl ₂ (aq)	30 : 70	300	20,43	30,58	35,37		1,43

Mg–1 = MgCO₃; Mg–2 = MgCO₃ · 2 H₂O; D = Ca,Mg(CO₃)₂; Ca–1 = alfa-CaCO₃; Ca–2 = béta-CaCO₃

4. táblázat

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	H ₂ O			
0,5363	0,5563	1,0784					D>Mg-1+Mg-2
0,5169	0,5766	1,0861					D>Mg-1+Mg-2
0,5467	0,5518	1,0763					D>Mg-1+Mg-2
0,5337	0,5600	1,0863					D>Mg-1+Mg-2
0,5349	0,5701	1,0631		0,0088			D>Mg-1+Mg-2
0,2277	0,3167	1,1170					Mg-1≈D>Mg-2
0,4359	0,7006	1,0222		0,0183			Mg-1<D>Mg-2
0,0134	1,2048	1,0533		0,0088			Mg-1>D>Mg-2
0,0222	1,0952	0,9304		0,5821			Mg-1>D>Mg-2
0,0133	1,1812	0,9356		0,0574			Mg-1>Mg-3+(D)
0,0064	1,2056	0,7037		0,1839			Mg-1>Mg-2+Mg-3
–	–	–		–			–
0,5283	0,5650	1,0895					D>Mg-1>Mg-2
0,5365	0,5545	1,0820					D>Mg-1+Mg-2
0,5426	0,5518	1,0838					D>Mg-1+Mg-2
0,5447	0,5518	1,0388					D>Mg-1+Mg-2+Ca-1
0,5383	0,5605	1,0306		0,0133			D>Mg-1+Mg-2
0,4426	0,6156	1,0556					D>Mg-1+Mg-2+Ca-2
0,2649	0,9040	1,0584		0,0172			Mg-1>D>Mg-2
0,1717	1,0223	1,1147		–			Mg-1>D>Mg-3+Ca-2
0,5023	0,5729	0,9943		–			Mg-1>D>Ca-1+Mg ₂ +Ca ₂
0,0162	1,0066	0,8336		0,0682			Mg-1>D+Mg-2
0,0044	1,1820	0,7289		0,1847			Mg-1>Mg-3+(D)
–	–	–		–			–
0,5303	0,5607	1,0863		–			D>Mg-1>Ca-1
0,5306	0,5612	1,0911		–			D>Mg-1+Mg-2 Ca-1
0,5420	0,5476	1,0845		–			D>Mg-1+Mg-2 Ca-1
0,5349	0,5476	1,0879		–			D>Mg-1 Ca-1+Mg-2
0,5339	0,5642	1,0688		–			D>Mg-1+Mg-2
0,4986	0,5910	1,0533		0,0666			D>Mg-1–Mg-2
0,3757	0,7495	1,0284		0,0088			Mg-1>D>Mg-2
0,3564	0,8169	1,0093		–			Mg-1>D>Mg-2
0,4376	0,6574	0,9743		0,0432			Mg-1>D>Mg-2+Ca-2
0,3709	0,7437	0,9391		0,0482			Mg-1>D+Mg-2+Mg-3
0,3643	0,7584	0,8036		0,1190			Mg>D

Mg-1 = MgCO₃; Mg-2 = MgCO₃ · 2 H₂O; Mg-3 = MgCO₃ · 2 H₂O; D = Ca,Mg(CO₃)₂; Ca-1 = alfa-CaCO₃

275–300 °C = Közel teljes értékű a kationcsere, 275 °C = CaO = 0,91% (=–94,04% Ca), MgO = 40,59% (+84,50%), 300 °C = CaO = 0,25% (–99,19%-a); MgO = 47,66% (+116,63%).

2.2.2.2. Kristályfázisok

50–150 °C = Dolomit az uralkodó fázis, a MgCO_3 és $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ járulékos komponens. Kalcit csak 125 °C-on képződött

175 °C = Dolomit az uralkodó, a MgCO_3 – $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ + aragonit járulékos komponens

200–225 °C = $\text{MgCO}_3 \gg$ dolomit + $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (200 °C-on) + $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ + nesquehonit (225 °C-on) + aragonit (225 °C-on)

250 °C = $\text{MgCO}_3 \gg$ dolomit, a kalcit, aragonit és $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ alárendelt fázisok

275 °C = MgCO_3 + 1–2% dolomit + $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

300 °C = 95–96% MgCO_3 + 4–5% $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ + $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ + + Ca, $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ szennyezés.

2.2.3. Porló dolomit : $\text{Mg}^{2+} = 30 : 70$ (4., 5. táblázat)

2.2.3.1. Vegyelemzések értékelése

A CaO változása alapján öt, magnézium szerint négy csoportba sorolható binér-rendszerre tagolható.

A CaO-változások középértékei

50–75 °C (1)	= a dolomitból középértékben	0,97% CaO (=3,15%)
100–125 °C (2)	= a dolomitból középértékben	0,52% CaO (=1,69%)
150–175 °C (3)	= a dolomitból középértékben	1,77% CaO (=5,76%)
200–225 °C (4/a)	= a dolomitból középértékben	9,65% CaO, ill. 10,75% CaO (=31,41–34,99%)
250 °C (5)	= a dolomitból középértékben	6,18% CaO (=20,12%)
275–300 °C (4/b)	= a dolomitból középértékben	9,92% CaO, ill. 10,29% CaO (=32,27–33,59%)

távozott.

A MgO-változások középértékei

50–175 °C (1)	= 0,75% (=+ 3,37%)
200 °C (2/a)	= 8,22% (=+37,36%)
225 °C (3)	= 10,94% (=+49,72%)
250 °C (4)	= 4,51% (=+20,50%)
275–300 °C (2/b)	= 8,29% (=+37,68%) MgO-növekedés állt elő.

Nagy Mg^{2+} -koncentráció (30 : 70 = $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$) – meglepően – fékezi a dolomit Ca^{2+} -lecserélését, ez a tendencia már a 50 : 50 = $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$ -rendszerben is tapasztalható volt.

Geokémiai–kristálykémiai jelentősége a dolomit– Mg^{2+} -oldat tanulmányozásának az, hogy kis Mg^{2+} ionkoncentrációk ($\text{Mg}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 30 : 70$) már elégségesek a dolomit Ca^{2+} ionjainak teljes lecseréléséhez, amely 225°C -től elvileg teljessé válhat.

2.2.3.2. Kristályfázisok

- $50\text{--}175^\circ\text{C}$ = Dolomit az uralkodó, a MgCO_3 $50\text{--}175^\circ\text{C}$ -on, a kalcit 75 , 100 és 125°C -on, a $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $75\text{--}175^\circ\text{C}$ -on keletkezett
- $200\text{--}250^\circ\text{C}$ = MgCO_3 nem éri el a bruttó dolomitmennyiség felét. $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $200\text{--}225\text{--}250^\circ\text{C}$ -on, az aragonit 250°C -on képződött
- $275\text{--}300^\circ\text{C}$ = Dolomit-túlsúly $15\text{--}18\%$ MgCO részvétellel. A $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $275\text{--}300^\circ\text{C}$ -on, a $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 275°C -on képződött

A porló dolomit + MgCl_2 -rendszer a várttól eltérő eredményekkel zárult:

- a) A legnagyobb hígítású ($\text{Ca} : \text{Mg} = 70 : 30$) oldatok 225°C -től optimális $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Mg}^{2+}$ cseréjét mozdítják elő, ahol
- | | | |
|-------------------------|---|-----------|
| 225°C -on | = | 0,75% CaO |
| 250°C -on | = | 1,25% CaO |
| 275°C -on | = | 0,75% CaO |
| 300°C -on | = | 0,36% CaO |

szennyezésű MgCO_3 képződik (természetes magnezit $\text{CaO}\%$ -a $0,33\text{--}1,66\%$ között mozog)

b) A $\text{Ca} : \text{Mg} = 50 : 50$ = porló dolomitrendszerben a kationcsere optimumát $275\text{--}300^\circ\text{C}$ között tapasztaltuk: MgCO_3 $0,91\%$, ill. $0,25\%$ CaO -t tartalmazott.

c) A nagy Mg^{2+} oldatkoncentrációk a Ca^{2+} cseréjét fékezik, a porló dolomit Ca^{2+} -nak kb. $1/3$ -a cserélhető le. Az uralkodó fázis dolomit marad; a MgCO_3 , $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, kalcit + aragonit alárendelt szerepűek.

2.3. A KALCIT + Mg^{2+} ÉS DOLOMIT + Mg^{2+} OLDATRENDSZER GENETIKAI ÉRTELMEZÉSE

a) *Mészkőnek magnezitté alakulását nagy Mg^{2+} koncentrációjú hidrotermák mozdítják elő.*

b) *A dolomit (porló dolomit) Ca^{2+} -cseréjét rendkívül híg Mg^{2+} hidrotermák is elvégezhetik. A Mg forrásául bázisos-ultrabázisos kőzetek serpentinésedésével felszabaduló Mg^{2+} , ill. evaporit Mg^{2+} anyalúg-oldatának mélyebb övekbe szivárgása-vándorlása jelölhető meg.*

c) *„Dedolomitosodásról” mint kationcserével járó „szilárdfázis : oldatrendszer” folyamatáról csak a „Dolomit : Mg^{2+} -rendszer” alapján beszélhetünk. Ennek ellentétes folyamata már nem, vagy korlátozottan következhet be (magnezit dolomitosodása = lásd később). A folyamat éppoly irreverzibilis, mint a közismert „Kalcit : Mg^{2+} -rendszerben” tapasztalható.*

Az 5. táblázat összesíti a vizsgált rendszerekben képződött kristályfázis CaO-vesztését, ill. MgO-mennyiség növekedését a porló dolomit CaO (=30,72%), ill. a MgO (=22,00%) %-os eloszlásához viszonyítva.

5. táblázat

Ca ²⁺ /Mg ²⁺	70 : 30		50 : 50		30 : 70	
	CaO %	MgO %	CaO %	MgO %	CaO %	MgO %
50	– 2,08	+ 1,95	– 3,55	+ 3,55	– 3,15	+ 2,77
75	– 5,63	+ 5,68	– 2,05	+ 1,64	– 3,13	+ 2,86
100	– 0,20	+ 1,14	– 0,94	+ 1,14	– 1,05	+ 0,36
125	– 2,64	– 0,55	– 0,55	+ 1,14	– 2,34	+ 2,50
150	– 2,24	+ 4,50	– 1,73	+ 2,73	– 2,54	+ 3,41
175	–58,43	+ 73,32	–19,21	+ 20,55	– 8,98	+ 8,32
200	–20,41	+ 28,41	–51,62	+ 66,14	–31,41	+37,36
225	–97,56	+120,82	–68,65	+ 87,36	–34,99	+49,73
250	–95,93	+100,73	–70,45	+ 91,36	–20,12	+20,50
275	–97,56	+116,50	–97,04	+ 84,50	–32,29	+36,32
300	–98,83	+121,05	–99,19	+116,53	–33,59	+39,00

3. „DEDOLOMITOSODÁS–REKALCITOSODÁS” PROBLÉMAKÖRE

3.1. MgCO_3 (MAGNEZIT) + CaCl_2 – H_2O -RENDSZER (A magnezit „rekalcitosodása)

A vizsgálatokhoz St. Kathrein (Bruck am Mur, Ausztria) lelőhelyről származó hófehér, pátos magnezitet használtunk fel. Az előállított „termékek” kémiai, kristálykémiai változásainak követésére – a modellrendszerek kivitelezése előtt – az etalon anyagát teljes kémiai és röntgendiagnosztikai vizsgálatoknak vetettük alá. (A vegyelemzést a M. Áll. Földtani Intézetben Nemes L.-né és Guzy K.-né végezték.)

Magnezit – St. Kathrein

SiO_2	=	0,81%
Al_2O_3	=	0,42%
Fe_2O_3	=	0,99%
MgO	=	47,02%
CaO	=	0,64%
Na_2O	=	0,11%
K_2O	=	00,04%
CO_2	=	49,96%
H_2O	=	0,04%
		<u>100,03%</u>

A szennyező elemek levonása után (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , H_2O = 2,41%) a magnezit elvi összetétele:

MgO	=	48,17%
CaO	=	0,65%
CO_2	=	51,18%
		<u>100,00%</u>

képlete = $\text{Mg}_{1,195}\text{Ca}_{0,011}\text{C}_{1,163}\text{O}_3$ = kationdeficités szerkezetre utal.

A kísérleteket 1,0 és 2,5 mólos CaCl_2 oldattal bonyolítottuk le, melyben a Mg^{2+} : Ca^{2+} = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 voltak.

3.1.1. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ (1,0 mólos oldat)

3.1.1.1. Vegyelemzések értékelése (6. táblázat)

Az új kristályfázisok kémiai összetétele CaO-ra nézve jól definiálható mezőkbe sorolható:

50–100 °C	= 0,86–3,21% CaO
125–175 °C	= 4,47–4,60% CaO
200–225 °C	= 5,39–5,38% CaO
250–300 °C	= 7,54–7,73% CaO

Középtértékben az etalon megnezithez képest

50–100 °C	= +2,31% CaO
125–175 °C	= +4,02% CaO
200–225 °C	= +4,74% CaO
250–300 °C	= +7,00% CaO

növekedést tükröz, ami nem a magnezit rácsába épült pozicionális betöltést jelent, hanem a magnezit kristályaira települt különböző CaCO_3 -modifikációkból állt.

Tendenciában az MgO %-a a kalciumoxidhoz viszonyítva nem equiparciális középértékekkel ellentétesen viselkedik:

50–100 °C	= 46,45%, azaz 1,72% MgO-hiány
125–175 °C	= 43,68%, azaz 4,49% MgO-hiány
200–225 °C	= 41,15%, azaz 7,02% MgO-hiány
250–300 °C	= 38,69%, azaz 9,48% MgO-hiány

Az elemzések arra utalnak, hogy a magnezitből valamivel több Mg oldódik ki, mint amennyi kalcium az anyalúg-oldatból önálló fázis alakban kiválik.

A kristálytermékek CO_2 -mennyisége a hőmérséklet emelkedésével némileg csökken. Szembetűnő csökkenés 200 °C-on van (–4,42% CO_2), egyidőben a kristályfázisok H_2O - és Cl-tartalma megnő. Ezt részben a bázisos ($\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) képződése indokolja, a klór feltehetően anionpótló (?) szerepet tölt be.

3.1.2. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ (1,0 mólos oldat)

3.1.2.1. Vegyelemzések értékelése (6. táblázat)

A szilárd fázis és az oldat kationarányát alapul véve a magnézium elvileg teljes egészében kalciummal lecserélhető. A kristályfázisok vegyi összetételében a 2 : 1 rendszerhez viszonyítva nagyobb változás tapasztalható:

a) Első szembetűnő különbség 50–75 °C-on jelentkezik: 50 °C-on 0,89% CaO-, 75 °C-on 3,38% CaO-többit jelentkezik, 100 °C-tól 25 °C-onként 300 °C-ig mennyisége kb. 1%-kal nő.

b) MgO 50 °C-on jelentősebben csökken, mint Mg : Ca = 2 : 1-ben, 75 °C-tól 1% fölötti csökkenésekkel; 150–175 °C és 225–250 °C között gyakorlatilag azonos, 275–300 °C között további 1% fölötti MgO-csökkenések mutatkoznak.

Az etalon megnevezéshöz középértékben alábbi képet fest:

CaO:	50–100 °C	= + 2,71% CaO-többslet
	125–175 °C	= + 7,38% CaO-többslet
	200 °C	= + 7,98% CaO-többslet
	225–250 °C	= + 9,79% CaO-többslet
	275–300 °C	= + 9,04% CaO-többslet
MgO:	50–100 °C	= – 3,09% MgO-hiány
	125–175 °C	= – 7,45% MgO-hiány
	200 °C	= – 9,35% MgO-hiány
	225–250 °C	= –12,72% MgO-hiány
	275–300 °C	= –14,67% MgO-hiány

A kristályfázis H_2O -tartalma 175 °C-tól 1% fölötti érték a bázisos Mg-karbonát képződése miatt. Ezzel szemben 175 °C-tól a CO_2 -nak nagyobb vesztesége tapasztalható, ami nincs arányban a klór „feltöltésével”.

3.1.3. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ (1,0 mólos oldat)

3.1.3.1. Vegyelemzések értékelése (6. táblázat)

A magnezit és az oldat kationarányainak további növekedésével egyes hőmérsékleteken jelentősebb tagozódások jelentkeztek. Középértékben:

CaO:	50–100 °C	= + 3,49% CaO-többslet
	125–175 °C	= +11,25% CaO-többslet
	200 °C	= +12,98% CaO-többslet
	225 °C	= + 8,64% CaO-többslet
	250–300 °C	= +13,47% CaO-többslet
MgO:	50–100 °C	= – 3,95% MgO-hiány
	125–175 °C	= –10,54% MgO-hiány
	200 °C	= –14,51% MgO-hiány
	225 °C	= –12,56% MgO-hiány
	250–300 °C	= –18,82% MgO-hiány

A H_2O -eloszlások:

50– 75 °C	= 1,23–0,91%
100–175 °C	= 0,80–0,52%
200–275 °C	= >2,0%,

ami a bázisos Mg-karbonátnak jelentősebb képződésére vall. A CO_2 %-eloszlása 175 °C-ig kisebb mértékben (47–49%) ingadozik, 200 °C alatt 39–40% alá szorul. Ezzel szemben a kristályfázis kloridtartalma 40 °C fokon előállított kivételével 0,1% nagyságrendű, nagyobb hőtartományokban 0,4% fölötti érték.

Ha a három különböző kationarányú rendszer elemzéseit (2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 = Mg : Ca) egy hőmérsékleten belül értékeljük szembetűnő összefüggések rajzolódnak ki:

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	C°	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
79.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	50	0,86	47,69	49,28	1,94	1,24
80.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	50	0,89	47,15	49,48	0,09	1,11
81.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	50	2,13	45,82	48,76	0,77	1,23
82.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	75	1,85	46,70	49,23	0,11	1,11
83.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	75	3,38	45,29	49,01	0,26	1,05
84.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	75	3,23	45,26	49,68	–	0,91
85.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	100	3,21	44,95	48,81	0,25	0,80
86.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	100	5,80	42,80	49,20	0,19	0,98
87.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	100	7,07	41,59	48,11	0,17	0,78
88.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	125	4,47	43,58	49,57	0,04	0,64
89.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	125	6,81	41,82	48,70	0,19	0,80
90.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	125	10,72	38,55	48,65	0,07	0,68
91.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	150	4,93	43,38	46,07	0,09	0,81
92.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	150	8,69	40,08	48,15	0,16	0,80
93.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	150	13,21	36,76	46,91	0,42	0,83
94.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	175	4,60	44,07	48,36	0,32	0,75
95.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	175	8,58	40,25	47,67	0,38	1,01
96.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	175	11,76	37,58	46,93	0,52	0,57
97.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	200	5,39	41,42	43,75	0,32	0,72
98.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	200	8,63	38,82	42,73	0,46	2,12
99.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	200	13,63	33,66	39,67	0,34	2,56

6. táblázat

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	pH	H ₂ O			
0,0153	1,1828	1,1197	6,7		0,018	0,012	Mg ₁ > Ca ₁ – (Ca ₂ – Ca ₃)?
0,0159	1,1693	1,1243	6,5		0,019	0,013	Mg ₁ > Ca ₂
0,0380	1,1364	1,1079	6,8		0,046	0,033	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂ – (Ca ₃)?
0,0330	1,1582	1,1186	6,05		0,039	0,027	Mg ₁ > Mg ₂ – Ca ₃
0,0603	1,1233	1,1136	7,05		0,074	0,053	Mg ₁ > Mg ₂ – Ca ₂
0,0576	1,1225	1,1288	6,6		0,071	0,051	Mg ₁ > Ca ₂
0,0572	1,1148	1,1090	7,15		0,071	0,051	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₃ – Mg ₂
0,1034	1,0615	1,1179	6,8		0,135	0,097	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₁ – (Ca ₃)?
0,1260	1,0315	1,0931	6,5		0,169	0,122	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂ – Ca ₃
0,0797	1,0808	1,1263	6,3		0,102	0,073	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₃ – Mg ₂
0,1214	1,0372	1,1065	6,7		0,162	0,117	Mg ₁ > Ca ₂ – (Mg ₂)?
0,1911	0,9561	1,1054	5,4		0,278	0,199	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₃ – Mg ₂
0,0879	1,0759	1,0468	6,1		0,113	0,081	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₃ – Mg ₂
0,1550	0,9940	1,0940	6,55		0,217	0,155	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂ – Ca ₃
0,2355	0,9117	1,0658	6,6		0,359	0,258	Mg ₁ > Ca ₁
0,0820	1,0930	1,0988	6,7		0,104	0,075	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂
0,1529	0,9982	1,0831	6,9		0,213	0,153	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂ – (Ca ₃ – Mg ₂)?
0,2097	0,9320	1,0663	6,25		0,312	0,224	Mg ₁ > D > Ca ₁ – Ca ₂ – Ca ₃
0,0961	1,0272	0,9940	6,3		0,130	0,093	Mg ₁ > D > Ca ₁ – Ca ₂
0,1538	0,9627	0,9708	6,6		0,222	0,159	Mg ₁ > Ca ₂ – Mg ₂
0,2430	0,8348	0,9013	6,2		0,404	0,291	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂

Kísérlet jela	Rendszer	Mg : Ca	C°	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
100.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	225	5,38	40,87	40,93	0,36	2,38
101.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	225	9,55	35,62	40,34	0,26	2,53
102.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	225	9,29	35,61	37,87	0,53	3,06
103.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	250	7,67	39,39	42,26	0,47	2,57
104.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	250	11,33	35,28	40,04	0,77	3,10
105.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	250	15,54	29,96	37,60	–	4,33
106.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	275	7,54	38,96	42,10	0,46	2,28
107.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	275	10,38	34,45	36,71	0,73	kevés a.
108.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	275	16,38	26,78	28,61	–	5,15
109.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	300	7,73	37,72	37,47	0,61	kevés a.
110.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	300	9,00	32,54	24,54	–	kevés a.
111.	MgCO ₃ + 1 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	300	10,43	31,30	22,03	–	kevés a.

D = dolomit; Mg₂ = MgCO₃ • 2 H₂O (barringtonit); Ca₁ = α – CaCO₃ (kalcit); Ca₂ = β – CaCO₃ (aragonit);

a) A kristályfázisok MgO%-a egyugyanazon hőmérsékleten belül úgy viszonylik az oldat Ca²⁺-koncentrációjához, hogy a Mg : Ca = 2 : 1-től a 1 : 2-ig kétszeres, háromszoros MgO-hiányban fejeződik ki.

b) A kristályfázisok bruttó CaO%-a nagy vonásokban követi a szilárdfázis : oldat = Mg : Ca arányait; hígabb oldatkonzentrációk esetén kevesebb, nagyobb Ca²⁺-oldatok esetén növekvő mennyiségben tartalmazzák.

Növekvő Ca²⁺ oldatkonzentrációk – Ca²⁺ beépülése nélkül – fokozzák a Mg²⁺ kioldását anélkül, hogy ez utóbbi epigén kristályképződése is fokozódna.

3.1.1. MgCO_{3(s)} : Ca²⁺ = 2 : 1 kristályfázisai (1,0 mólos oldat)

$$50\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_1 (\text{Ca}_2 - \text{Ca}_3)?$$

$$75\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{Mg}_1 \gg \text{Mg}_2 - \text{Ca}_2$$

6. táblázat folytatása

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	pH	H ₂ O			
0,0959	1,0136	0,9299	6,35		0,131	0,095	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂
0,1702	0,8834	0,9165	6,35		0,268	0,192	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂
0,1656	0,8831	0,8604	5,70		0,260	0,019	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂
0,1367	0,9769	0,9602	6,20		0,194	0,139	Mg ₁ > Ca ₂
0,2020	0,8750	0,9097	6,8		0,321	0,230	Mg ₁ > D – Ca ₁ – (Ca ₂)?
0,2771	0,7430	0,8543	6,6		0,518	0,373	D > Mg ₁ > (Mg ₂ – Ca ₁ – Ca ₃)?
0,1344	0,9662	0,8852	5–6		0,193	0,139	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂ – (Ca ₃ – Mg ₂)?
0,1850	0,8544	0,8341	5–6		0,301	0,216	Mg ₁ > Ca ₂ – Mg ₂ – (D)
0,2920	0,6641	0,5084	5–6		0,611	0,439	Mg ₁ > Mg ₂ – D
0,1378	0,9355	0,8570	5–6		0,204	0,147	Mg ₁ > Ca ₂ – Mg ₂ – (Ca ₃)?
0,1604	0,8074	0,5577	5–6		0,276	0,198	Mg ₁ > D – Mg ₂ – (Ca ₃)?
0,1860	0,7763	0,5006	5–6		0,333	0,239	D > Mg ₁ – Ca ₁ – Ca ₂

Ca₃ = γ – CaCO₃ (vaterit)100 °C = Mg₁ > Ca₂ – Ca₃ – Mg₂125 °C = Mg₁ > Ca₂ – Ca₃ – Mg₂150 °C = Mg₁ > Ca₁ – Ca₂ – Mg₂175 °C = Mg₁ > Ca₁ – Ca₂200 °C = Mg₁ > D + Ca₁ – Ca₂225 °C = Mg₁ > Ca₁ – Ca₂250 °C = Mg₁ > Ca₂275 °C = Mg₁ > Ca₁ – Ca₂ – (Ca₃ – Mg₂)300 °C = Mg₁ > Ca₂ – Mg₂ – (Ca₃)?

D = Ca,Mg(CO₂)₂, Mg₁ = MgCO₃, Ca₁ = kalcit (trigonális), Ca₂ = aragonit (rombos), Ca₃ = vaterit (hexagonális), Mg₂ = MgCO₃ · 2 H₂O (triklin).

A felsorolásból kitűnik, hogy a MgCO₃ mindvégig (50–300 °C-ig) a legstabilabb uralkodó fázis. Dolomitfázis csak 200 °C-on képződik, de részvétele alatta marad az anya-

fázis MgCO_3 -mennyiségének. A magnéziumkarbonát kristályairól lehasadt Mg^{2+} helyébe korlátozott Ca^{2+} -beépülés történik. Az oldatba került Mg^{2+} a Ca^{2+} -mal egyaránt különálló, epigén kristályfázisokban rögzítődik, Aragonitrácsú Ca_2 150 °C kivételével minden hőmérsékleten, vaterit (Ca_3) 100–150 °C között, kalcitrácsú $\text{Ca}_1 = 50$ °C, 150, 175, 200, 225 és 275 °C-on képződött.

Bázisos Mg-karbonát ($=\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – barringtonit) 100–150 °C között és 300 °C-on biztosan kimutatható, 275 °C-on jelenléte bizonytalan: 50–75 °C és 175–250 °C között nem képződött. Az anyafázis (MgCO_3) mellett fellépő járulékos elegyrészek az oldatban levő ionok kristályfázisai. Anyafázisra települt epigén kiválások, a szorosan vett „metaszomatózis”-ban nem vettek részt. Erre a kérdésre a földtani interpretáció során még visszatérünk.

3.1.2. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ kristályfázisai (1,0 mólos oldat)

- 50 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_2$
- 75 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Mg}_2 - \text{Ca}_2$
- 100 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_2 - \text{Ca}_1 - (\text{Ca}_3)?$
- 125 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_2 - (\text{Mg}_2)?$
- 150 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - \text{Ca}_3$
- 175 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - (\text{Ca}_3 - \text{Mg}_2)?$
- 200 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_2 - \text{Mg}_2$
- 225 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2$
- 250 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Mg}_1 - \text{Ca}_1 - (\text{Ca}_2)?$
- 275 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_2 - \text{Mg}_2 - \text{D}$
- 300 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{D} - \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_3)?$

$\text{Mg}_1 = \text{MgCO}_3$, D = dolomit, Ca_1 = kalcit, Ca_2 = aragonit, Ca_3 = vaterit.

Nagyobb Ca^{2+} -koncentráció nem segíti elő a MgCO_3 szerkezeti átalakulását, továbbra is a magnéziumkarbonát az uralkodó fázis. Mint a vegyelemzésekben egyértelműen kitűnik, fokozatos $\text{CaO}\%$ -növekedés tapasztalható a kristályfázisok összetételében, amely a $\text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 2$ rendszerekben érte el a maximumot. A felsorolás alapján az aragonitrácsú Ca_2 – 300 °C kivételével – minden hőfokon előállt. Kalcitrácsú Ca_2 -t 150, 175, 225, 250 °C-on kaptunk, míg a hexagonális vaterit (Ca_3) 150 °C-on képződött, 100, 175 és 300 °C-on jelenléte bizonytalan. Dolomitot: 250 és 275 °C-on észleltünk, mennyisége a magnezit mellett alárendelt.

3.1.3. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ kristályfázisai (1,0 mólos oldat)

- 50 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - (\text{Ca}_3)?$
- 75 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_2$
- 100 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - \text{Ca}_3$
- 125 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_2 - \text{Ca}_3 - \text{Mg}_2$
- 150 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_2$
- 175 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{D} - \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - \text{Ca}_3$
- 200 °C = $\text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2$

$$225\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{Mg}_1 \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2$$

$$250\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Mg}_1 - (\text{Mg}_2 - \text{Ca}_1 - \text{Ca}_3)?$$

$$275\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{Mg}_1 > \text{Mg}_2 - \text{D}$$

$$300\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Mg}_1 - \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2$$

$\text{Mg}_1 = \text{MgCO}_3$, D = dolomit, Ca_1 = kalcit, Ca_2 = aragonit, Ca_3 = vaterit.

A röntgenértékelések arra utalnak, hogy nagyobb Ca^{2+} -koncentrációk egyes hőmérsékleten kedveznek a dolomitizálás kialakulásának (175, 250, 275, 300 $^{\circ}\text{C}$), esetenként a dolomit mennyisége az anyafázis magnezitét meghaladhatja (250 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$). Ezzel szemben a porló dolomitnak magnezitizáló történő átrendeződését híg Mg^{2+} -koncentrációjú oldatok mozdították elő. (A kristálytermékek mikroszkópos képeit lásd VI. tábla 4–5., VII. tábla 1–4., VIII. tábla 1–4. képein.)

A fentiekből egyértelműen arra következtethetünk, hogy az oldatban levő és az oldatba került kationok zöme különálló kristályokban rögzítődnék, esetenként az anyafázis (magnezit) romboéder síkjából mintegy „kirügyezve” hozzánőnek. Más esetekben önálló idiomorf képletek pszeudohexagonális lécek, oszlopok (pl. aragonit). Az esetek többségében jól kivethetők a magnezit-romboédereknek oldásos-rezorbeált alakzatai és hozzá tapadó CaCO_3 -nak valamelyik modifikációból és bázisos Mg-karbonátból álló xenomorf „bekérgezései”.

Nagyobb hőmérsékleten (200–300 $^{\circ}\text{C}$) gyakran megfigyelhetők az uralkodó magnezit mellett pikkelyes-lemezes képletek (VI. tábla, 1–2. kép), melyek oldatból kivált dolomit-bázisos Mg-karbonátnak finom tömörüléseiből állnak. Ezekben helyenként még felismerhetők a Mg-karbonátnak (anyafázis) még érintetlen romboéderei is (VII. tábla, 25. kép).

3.1.4. $\text{MgCO}_{3(s)}:\text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ (2,5 mólos oldat)

3.1.4.1. Vegyelemzések értékelése (7. táblázat)

A kristályfázisok vegyelemzési adatai 1,0 mólos CaCl_2 -rendszerhez viszonyítva bruttó értékekben kiegyensúlyozottabb adatsorokkal jellemezhetők:

CaO:	50–125 $^{\circ}\text{C}$	= +3,23% CaO-többlet
	150–175 $^{\circ}\text{C}$	= +4,08% CaO-többlet
	200–225 $^{\circ}\text{C}$	= +5,25% CaO-többlet
	250–300 $^{\circ}\text{C}$	= +6,49% CaO-többlet

MgO:	50–125 $^{\circ}\text{C}$	= –1,77% MgO-hiány
	150–175 $^{\circ}\text{C}$	= –4,04% MgO-hiány
	200–225 $^{\circ}\text{C}$	= –6,21% MgO-hiány
	250–300 $^{\circ}\text{C}$	= –8,25% MgO-hiány

A kettő összehasonlításából kitűnik, hogy 50–175 $^{\circ}\text{C}$ között gyakorlatilag annyi magnézium távozik el a rendszerből (oldatba kerül!), mint amennyi kalcium az oldatból szilárd fázisként rögzítődik! 200 $^{\circ}\text{C}$ fölött a MgO-vesztés a CaO % többletéhez viszonyítva 1–2%.

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	C°	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
118.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	50	1,52	46,89	49,43	0,40	0,53
119.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	50	1,12	47,59	48,18	0,31	0,51
120.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	50	1,69	48,30	48,50	0,80	0,28
121.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	75	2,21	46,42	49,68	0,66	0,24
122.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	75	2,15	46,55	49,51	0,82	0,79
123.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	75	2,24	46,51	49,39	0,24	0,48
124.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	100	3,95	45,14	48,80	0,68	0,68
125.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	100	6,06	43,51	48,53	0,28	0,62
126.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	100	7,23	42,19	48,64	1,13	0,20
127.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	125	3,96	45,16	48,72	0,83	0,23
128.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	125	7,64	42,07	48,42	0,21	0,26
129.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	125	11,37	38,69	48,46	0,63	1,33
130.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	150	4,72	43,95	48,54	0,56	0,30
131.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	150	8,48	40,93	47,57	0,22	0,34
132.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	150	14,53	35,96	46,84	0,70	0,36
133.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	175	4,73	44,30	48,40	0,43	0,46
134.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	175	8,29	40,65	46,43	0,56	0,83
135.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	175	14,86	37,62	46,60	0,39	0,64
136.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	200	6,32	42,43	47,36	0,50	0,66
137.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	200	7,30	41,29	45,94	0,46	1,06
138.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	200	13,30	35,95	44,90	0,45	0,87

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	pH	H ₂ O			
0,0271	1,1629	1,1231	5,8		0,032	0,023	Mg ₁ > Ca ₂ Ca ₃
0,0199	1,1803	1,0947	5,8		0,023	0,017	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₃
0,0301	1,1979	1,1019	5,6		0,034	0,025	Mg ₁ > Ca ₃ – Ca ₂
0,0934	1,1512	1,1288	5,6		0,047	0,081	Mg ₁ > Ca ₂
0,0383	1,1545	1,1249	5,87		0,046	0,033	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₃
0,0399	1,1535	1,1222	5–6		0,048	0,034	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₃
0,0705	1,1195	1,1088	5,0		0,087	0,063	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₃ – (D)?
0,1080	1,0791	1,1026	5,9		0,139	0,100	Mg ₁ > Ca ₂ – (Ca ₃)?
0,1289	1,0463	1,1051	5,5		0,171	0,123	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₁
0,0706	1,1200	1,1069	6,3		0,087	0,063	Mg ₁ > Ca ₂
0,1362	1,0434	1,1002	6,15		0,181	0,130	Mg ₁ > Ca ₂ – Mg ₂ – D
0,2027	0,9595	1,1010	6,00		0,294	0,211	Mg ₁ > Ca ₂ – D – Ca ₃
0,0841	1,0900	1,1029	5–6		0,107	0,077	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₃
0,1512	1,0151	1,0808	5–6		0,207	0,148	Mg ₁ > Ca ₂
0,2590	0,8918	1,0642	5,75		0,404	0,290	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₁
0,0843	1,0987	1,0997	5–6		0,106	0,076	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₁
0,1478	1,0081	1,0549	5,45		0,203	0,146	Mg ₁ > Ca ₁ – (Ca ₂ – Mg ₂)?
0,2649	0,9330	1,0588	5,75		0,395	0,283	Mg ₁ > Mg ₂
0,1126	1,0523	1,0760	5–6		0,148	0,107	Mg ₁ > Ca ₂
0,1301	1,0240	1,0438	5,4		0,176	0,127	Mg ₂ > Ca ₂ – D
0,2371	0,8916	1,0201	5,15		0,369	0,265	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	C°	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
139.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	225	5,48	41,48	44,25	0,50	1,60
140.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	225	9,28	36,66	40,89	0,45	2,53
141.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	225	12,80	32,82	37,64	0,28	3,95
142.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	250	7,57	40,44	45,74	0,30	0,88
143.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	250	8,87	38,90	44,40	0,45	1,55
144.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	250	16,21	29,83	37,33	–	–
145.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	275	7,27	39,55	40,98	–	2,28
146.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	275	14,02	31,52	35,33	–	kevés a.
147.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	275	13,66	30,83	32,45	1,001	kevés a.
148.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	2 : 1	300	6,59	39,79	40,50	0,28	kevés a.
149.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 1	300	7,58	38,08	39,04	1,008	kevés a.
150.	MgCO ₃ + 2,5 m CaCl ₂ (magnezit)	1 : 2	300	11,80	29,98	21,97	–	kevés a.

3.1.5. MgCO_{3(s)} : Ca²⁺ = 1 : 1 (2,5 mólos oldat)

3.1.5.1. Vegyelemzések értékelése (7. táblázat)

A vegyelemzések adatai a Ca : Mg = 2 : 1 rendszerhez viszonyítva más hőmérsékleti csoportosításokban összesíthetők:

CaO: 50– 75 °C = + 0,99% CaO-többlet
 100–200 °C = + 6,72% CaO-többlet
 225–250 °C = + 8,43% CaO-többlet
 275–300 °C = +10,15% CaO-többlet

MgO: 50– 75 °C = – 1,10% MgO-hiány
 100–200 °C = – 6,48% MgO-hiány
 225–250 °C = –10,39% MgO-hiány
 275 °C = –16,65% MgO-hiány
 300 °C = –10,09% MgO-hiány

7. táblázat folytatása

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	pH	H ₂ O			
0,0977	1,0287	1,0054	5–6		0,937	0,094	Mg ₁ > Ca ₂ – Ca ₁ – (Mg ₂)?
0,1654	0,9092	0,9290	5–6		0,253	0,181	Mg ₁ > Ca ₂
0,2282	0,8139	0,8552	4,85		0,390	0,280	Mg ₁ > Ca ₁ – Ca ₂
0,1349	1,0029	1,0392	5–6		0,187	0,134	Mg ₁ > Ca ₂
0,1581	0,9647	1,0088	5–6		0,228	0,163	Mg ₁ > Ca ₂ – (D)?
0,2890	0,7398	0,8481	5,8		0,543	0,390	Mg ₁ > Ca ₂
0,1296	0,9809	0,9311	5–6		0,183	0,132	Mg ₁ > Ca ₂
0,2500	0,7817	0,8027	5–6		0,444	0,319	D ≈ Mg ₁ – (Ca ₂)?
0,2435	0,7646	0,7373	5–6		0,443	0,318	Mg ₁ > Mg ₂ – (D)?
0,1175	0,9868	0,9202	5–6		0,165	0,119	Mg ₁ > (Ca ₂ – Mg ₂) – (D)?
0,6790	0,9444	0,8870	5–6		0,199	0,718	Mg ₁ > (Ca ₁ – Ca ₂)
0,2104	0,7435	0,4991	5–6		0,393	0,282	Mg ₁ ≈ D – (Ca ₂ – Mg ₂)

A középértékben növekvő magnéziumcsökkenés mellett növekvő az új kristályos fázisok kalciummennyisége is. 50–200 °C között a CaO növekedése paritásban van a magnézium oldatba menetelével, 225 °C-tól 2,36–3,27%-kal több magnézium oldódik ki, mint amennyi kalcium az oldatból szilárd fázis alakban kiválik!

3.1.6. MgCO_{3(s)} : Ca²⁺ = 1 : 2 (2,5 mólos oldat)

3.1.6.1. Vegyelemzések értelmezése (7. táblázat)

A higabb rendszereknél tapasztaltuk, hogy minél nagyobb a szilárd fázis (MgCO₃) és az oldat kationjainak aránya, a képződött kristályfázisok mennyiségi elosztásai nagyjából ezt a trendet követik.

CaO: 50– 75 °C = + 1,32% CaO-többlet
 100 °C = + 6,58% CaO-többlet
 125–225 °C = +12,72% CaO-többlet

	250 °C	= +15,56% CaO-többlet
	275–300 °C	= +12,08% CaO-többlet
MgO:	50– 75 °C	= – 0,76% MgO-hiány
	100 °C	= – 5,98% MgO-hiány
	125–225 °C	= –11,96% MgO-hiány
	250 °C	= –18,34% MgO-hiány
	275–300 °C	= –17,76% MgO-hiány

Középértékben továbbra is nagyobb a Mg oldatba menetele.

Ha a 7. táblázatban feltüntetett sorrendben értékeljük a vegyelemzéseket, jó összehasonlítás kínálkozik a különböző Mg : Ca arányú rendszerek tanulmányozására adott hőmérsékleten belül.

Ezek szerint az 50–70 °C közötti rendszerek kristályfázisainak CaO és MgO%-a Ca : Mg-től függően alig változik (pl. CaO% = 1,52–1,69%, ill. MgO% = 2,21%, ill. MgO% = 2,24%). A hőmérséklet emelkedésével (100%-tól) a kisebb Ca²⁺-koncentrációjú (arányú) oldatok hatására a kristályfázis CaO%-a 2–3-szor kisebb azon fázisok CaO%-értékeinél, melyeket a szilárd fázis bruttó Mg-hoz (MgCO₃) viszonyítva kétszeres (Ca : Mg = 2 : 1) Ca²⁺-tartalmú oldatkezelés fázisaiban tapasztaltunk.

3.1.4. MgCO_{3(s)} : Ca²⁺ = 2 : 1 kristályfázisai (2,5 mólos oldat)

50 °C	= Mg ₁ ≧ Ca ₂ –Ca ₃
75 °C	= Mg ₁ ≧ Ca ₂
100 °C	= Mg ₁ ≧ Ca ₂ –Ca ₃ –(D?)
125 °C	= Mg ₁ > Ca ₂
150 °C	= Mg ₁ > Ca ₂ –Ca ₃
175 °C	= Mg ₁ > Ca ₂ –Ca ₁
200 °C	= Mg ₁ > Ca ₂
225 °C	= Mg ₁ ≧ Ca ₂ –Ca ₁ –(Mg ₂ ?)
250 °C	= Mg ₁ > Ca ₂
275 °C	= Mg ₁ ≧ Ca ₂
300 °C	= Mg ₁ ≧ D(?)–(Ca ₂ –Mg ₂)?

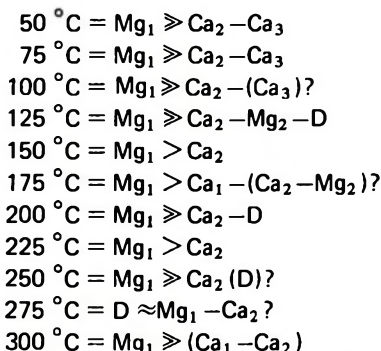
Mg₁ = MgCO₃, D = dolomit, Ca₂ = aragonit, Ca₃ = vaterit, Mg₂ = MgCO₃ · 2 H₂O.

A kristályfázisok összetétele, eloszlása egyértelműen jelzi a Mg²⁺ pozícióknak Ca²⁺ mal történő korlátozott lecserélhetőségét. Növekvő hőmérsékleten egyes rendszerekben (pl. 1 : 1 és 1 : 2 = Mg : Ca) növekvő ugyan a Mg²⁺ lehasadása (0,66 Å) az anyafázis rács-síkjairól, helyébe a nagyobb ionrádiuszú Ca²⁺ (0,99 Å) aligha épülhet be, legfeljebb azokban a tömegpontokban, melyek Mg²⁺ szomszédságában levő vakancia növeli a rácspontréteit. Dolomitnak, mint átmeneti fázisnak képződése magnezitből korlátozott, a CaCO₃ különböző fázisai sem metasomatikus képletek, hanem oldatból keletkezett képződmények.

Jellemzője a Mg : Ca = 2 : 1 rendszer kristályfázisainak, hogy romboéderez (kalcit) Ca-karbonát – 175–225 °C kivételével – nem keletkezett, helyette szignifikánsan rombos

(aragonit) CaCO_3 vált ki, míg hexagonális (vaterit) CaCO_3 -t 50, 100 és 150 °C-on jelent meg. Meglepő a bázisos $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ jelenlétének bizonytalan volta. Az anyafázisról lehasadt magnézium jelentős hányada kloridkomplekként oldatban maradt.

3.1.5. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)

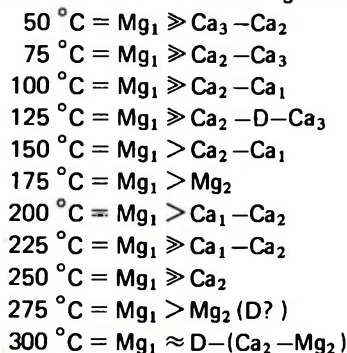


$\text{Mg}_1 = \text{MgCO}_3$, D = dolomit, Ca_1 = kalcit, Ca_2 = aragonit, Ca_3 = vaterit.

A $\text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 1$ rendszer termékeit a MgCO_3 -túlsúly mellett aragonitrácsú CaCO_3 és ritkábban a hexagonális vaterit-típusú CaCO_3 járulékos elegyrészek jellemzik. Romboéderez kalcit-típusú CaCO_3 -t 175 és 300 °C-on tapasztaltunk. A 125 és 250 °C-on kimutatott dolomit vonalai protodolomitéhez közelállóak, 275 °C-on viszont mennyisége magnézitével vetekszik. Bázisos Mg-karbonát 125 és 175 °C-on jelentkező kis mennyiségben (4–5%).

3.1.6. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)

Alapvető vonásaiban az előző rendszerektől alig különbözik:



$\text{Mg}_1 = \text{MgCO}_3$, D = dolomit, $\text{Mg}_2 = \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Ca_1 = kalcit, Ca_2 = aragonit, Ca_3 = vaterit.

A $\text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 1$ rendszerhez viszonyítva egyik különbség, hogy dolomit itt 300 °C-on van kb. egyensúlyban a magnézittel, ezen kívül 175 és 250 °C-on két fázisból áll a rend-

szer. Előzőben a magnezit mellett bázisos Mg-karbonát, az utóbbiban pedig aragonit volt a kísérő elegyrész ($175\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{MgCO}_3 + \text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $250\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{MgCO}_3 + \text{aragonit}$). A CaCO_3 módosulatai közül az aragonit szignifikáns, a kalcit-vaterit pedig csak egyes hőmérsékleten jelentkezett. Az előállított kristályfázisok mikroszkópi felvételei a VI., VII., VIII. tábla képein láthatók.

Mikroszkópi felvételeink alapján egy esetben sem talákoztunk a $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ rendszerekben tapasztalt jelenséggel, hogy ti. a kalcit-romboéderek Mg^{2+} beépülésével fokozatosan MgCO_3 -mal helyettesítődnek. A Ca^{2+} -nak nagyobb sebességű oldatfázis felé vándorlásával a Mg^{2+} beépülése lassúbb, a romboéderek üregessé váltak, majd a dekreszcencia-elvét mintázva MgCO_3 -romboéderekkel töltődtek fel anélkül, hogy az anyafázis (CaCO_3) teljes egészében feloldódott volna (VI. tábla 1–2. kép). Átmeneti esetekben gyakori volt a jelenség, hogy a MgCO_3 képkeret mintájára övezte a kalcit-romboédert.

A 2,5 mólos CaCl_2 modell-kísérletekben hasonló jelenséget tapasztaltunk, mint a hígabb (1,0 mólos) oldatrendszerekénél, legfeljebb a kísérő Ca_1 , Ca_2 , Ca_3 , Mg_2 -fázisok arányaiban azok rendezettségi fokában és szemcseméreteiben voltak különbségek.

Leggyakoribb jelenség a MgCO_3 -romboéder síkjából kirügyező Ca_2 – Ca_3 -képletek (VII. tábla, 1–4. képek), közöttük az aragonit (Ca_2) gyakran tűs-léces megjelenésű (VIII. tábla, 1. kép).

Nagyobb hőmérsékleten (pl. $250\text{ }^{\circ}\text{C}$) egy-két esetben a MgCO_3 újrakristályosodása is megfigyelhető, amit többnyire finomszemcsés aragonit övez (VIII. tábla, 3–4. kép).

A $\text{MgCO}_{3(s)}\text{--CaCl}_{2(aq)}$ -rendszer vizsgálata két pontban összegezhető:

a) Kalcittá történő visszaalakulás („rekalcitosodás”) metasztatikus jelleggel két okból nem lehetséges: A Mg–O kötése a MgCO_3 -ban zömmel kovalensek, a Ca–O 1/3; 1/2-e gyengébb ionos.

b) Ca^{2+} beépülése a nagyobb ionrádiusz miatt nagyobb hőmérsékleten rács dilatációjával következhetne be, ami a vizsgált hőfokon rendkívül kismérvű, nem éri el a Ca^{2+} rádiuszának nagyságát. A Mg-ionok a magnezit romboéder síkjairól a hőmérséklet emelkedésével növekvő tendenciával, de korlátozottan, diszlokált helyekről hasíthatók le (adott pH-jú oldatokban), ez zömmel kloridos kötésben oldatban marad, kisebb töredéke epigén módon instabil $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alakban rögzítődik.

Litológiai értelmezésben a MgCO_3 feloldódhat ugyan, de metasztatikus átalakulása – elsősorban dolomittá, majd kalcittá – erősen korlátozott, csak nagyobb hőmérsékletű, zárt földtani rendszerben képzelhető el.

3.2. PORLÓ DOLOMIT– CaCl_2 – H_2O -RENDSZER (dedolomitosodás–rekalcitosodás”)

3.2.1. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ (1,0 mólos oldat)

3.2.1.1. Vegyelemzések értékelése (8. táblázat)

Etalon anyagként a dolomit + $\text{MgCl}_{2(aq)}$ -rendszerben használt porló dolomitot alkalmaztunk. A vegyelemzések adatait és kristálykémiái értékelését a 8. táblázat tartalmazza.

A CaO %-eloszlásai három hőtartományba csoportosíthatók, ezek középértékei:

CaO: 50–125 °C = +1,17% CaO-többlet

150–275 °C = +0,21% CaO-többlet

300 °C = –1,36% CaO-hiány

MgO: 50–125 °C = –0,68% MgO-hiány

150–275 °C = –0,96% MgO-hiány

300 °C = –2,70% MgO-hiány

A dolomitrács 150 °C fölötti CaO%-a alig módosul, a magnézium lehasadása valamivel nagyobb fokú: 50–125 °C között 1% alatti, 150–275 °C között gyakorlatilag 1%, 300 °C-on a legnagyobb = –2,70%.

3.2.2. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ (1,0 mólos oldat)

3.2.2.1. Vegyelemzések értékelése (8. táblázat)

A kristályfázisok CaO %-eloszlásaiban 50–300 °C között alapvető változás nincs, a MgO %-adatai középértékekben öt hőtartományba illeszthetők.

CaO: 50–275 °C = +1,62% CaO-többlet (= –1,50% MgO)

300 °C = –0,68% CaO-hiány

MgO: 50– 75 °C = –0,71% MgO-hiány

100–175 °C = –1,25% MgO-hiány

200–225 °C = –2,55% MgO-hiány

250–275 °C = –1,49% MgO-hiány

300 °C = –3,69% MgO-hiány

A vegyelemzések szerint a Mg : Ca = 1 : 1 rendszerek anyafázisából (porló dolomit) elsősorban magnézium oldódik ki nagyobb mértékben (200–225 °C között –2,55% és 300 °C-on –3,69% MgO).

3.2.3. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ (1,0 mólos oldat)

3.2.3.1. Vegyelemzések értékelése (8. táblázat)

A vegyelemzések CaO %-értékei öt, a MgO%-ai pedig hat hőmérsékleti mezőben összpontosíthatók:

CaO: 50–100 °C = +1,96% CaO-többlet

125–150 °C = +3,23% CaO-többlet

175 °C = +0,56% CaO-többlet

200–275 °C = +2,11% CaO-többlet

300 °C = –2,32% CaO-hiány

MgO: 50– 75 °C = –1,15% MgO-hiány

100–150 °C = –2,32% MgO-hiány

175 °C = –0,73% MgO-hiány

200–225 °C = –3,22% MgO-hiány

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	C°	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
1.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	50	32,50	21,07	46,49	0,19	0,0
2.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	50	32,20	21,49	46,68	0,14	0,10
3.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	50	33,15	21,00	46,04	0,14	erős nyom
4.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	75	31,18	21,41	46,26	–	1,31
5.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	75	32,55	21,09	46,15	0,14	0,05
6.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	75	32,96	20,69	45,90	0,14	0,47
7.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	100	32,16	21,14	46,00	0,09	0,09
8.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	100	32,70	20,85	46,70	0,11	gyenge ny.
9.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	100	31,92	19,59	46,03	0,33	0,77
10.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	125	31,70	21,66	46,38	0,11	0,04
11.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	125	32,57	20,95	46,41	0,11	0,09
12.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	125	34,17	19,69	46,16	0,09	0,10
13.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	150	30,45	22,03	45,80	0,05	0,58
14.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	150	32,56	20,74	45,96	0,07	0,05
15.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	150	33,73	19,75	46,32	0,07	0,05
16.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	175	31,37	21,45	46,24	0,04	0,05
17.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	175	32,03	20,45	45,29	0,02	nyom
18.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	175	31,28	21,27	45,37	0,007	0,05
19.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	200	30,68	20,42	43,55	1,76	0,15
20.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	200	32,24	19,09	42,48	0,34	0,67
21.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	200	33,81	17,67	42,28	0,24	0,29

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	pH	H ₂ O			
0,5795	0,5226	1,0563	5–6		1,54	1,109	D>Ca ₁ –Ca ₂ –(Mg ₂)
0,5742	0,5330	1,0606	6,35		1,50	1,077	D>Ca ₁ –Mg ₂
0,5911	0,5208	1,0461	6,42		1,58	1,135	D>Ca ₁ –Ca ₂ –Mg ₂
0,5599	0,5310	1,0510	–		1,46	1,045	D>Mg ₂ –(Ca ₂ –Ca ₃)
0,5804	0,5231	1,0486	6,55		1,54	0,109	D>Ca ₁ –Ca ₂ –Mg ₂ –(Ca ₃)?
0,5877	0,5131	1,0429	6,65		1,59	1,145	D>Ca ₁ –Mg ₂ –(Ca ₃)?
0,5735	0,5243	1,0452	5–6		1,52	1,094	D>Ca ₁ –Ca ₂ –Ca ₃ –Mg ₂
0,5831	0,5171	1,0610	6,1		1,57	1,128	D>Ca ₁ –Ca ₂
0,5692	0,4859	1,0459	5–6		1,62	1,171	D>Ca ₁ –Ca ₂ –Mg ₂ –(Ca ₃)?
0,5653	0,5372	1,0538	5–6		1,46	1,052	D>Ca ₁ ≈Ca ₂
0,5808	0,5196	1,0545	6,45		1,55	1,118	D>Mg ₂ –Ca ₁ –Ca ₂ –(Ca ₃)?
0,6093	0,4883	1,0488	6,16		1,73	1,248	D>Ca ₁ –(Ca ₂)?
0,5429	0,5464	1,0406	5–6		1,38	0,994	D>Ca ₁ –Ca ₂ –Mg ₂
0,5806	0,5144	1,0443	6,19		1,57	1,129	D>Mg ₂ –Ca ₁ –Ca ₂
0,6015	0,4898	1,0525	5,96		1,71	1,228	D>Mg ₂ –(Ca ₁ –Ca ₂)?
0,5594	0,5320	1,0506	5–6		1,46	1,051	D>Ca ₁ –Mg ₂ –(Ca ₂ –Ca ₃)?
0,5711	0,5072	1,0291	6,05		1,57	1,226	D>Ca ₁ +?
0,5578	0,5275	1,0309	6,15		1,47	1,057	D>Ca ₁ –Mg ₂ –(Ca ₂ –Ca ₃)?
0,5470	0,5064	0,9895	5,90		1,50	1,080	D>Ca ₁ –(Ca ₂ –Ca ₃ –Mg ₂)?
0,5749	0,4735	0,9652	5–6		1,69	1,214	D>Ca ₁ –(Ca ₂ –Mg ₂)?
0,6029	0,4382	0,9607	5,45		1,91	1,376	D>Ca ₁ –Ca ₂ –(Ca ₃)?

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	C°	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
22.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	225	30,19	19,62	40,67	0,24	0,74
23.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	225	31,89	19,81	43,50	—	0,09
24.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	225	32,13	17,88	39,32	—	0,90
25.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	250	31,06	21,41	43,14	0,36	1,48
26.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	250	32,64	20,54	44,70	1,32	0,83
27.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	250	33,06	19,02	41,40	0,44	1,63
28.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	275	31,80	21,32	44,81	0,94	0,64
29.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	275	32,00	20,48	44,13	5,91?	1,70
30.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	275	32,33	19,60	41,69	0,42	1,63
31.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	300	29,36	19,30	34,08	0,83	2,38
32.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	300	30,04	18,31	32,45	—	3,66
33.	CaMg(CO ₃) ₂ + 1 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	300	28,40	17,68	27,30	0,43	3,45

250–275 °C = –2,69% MgO-hiány

300 °C = –4,32% MgO-hiány

Nagyobb Ca²⁺-koncentrációk esetén (pl. Mg : Ca = 1 : 2) a vizsgált rendszerek kristályfázisai CaO%-ban viszonylag gazdagabbak (300 °C kivételével), ugyanakkor nagyobb MgO-hiányokkal jellemezhetők.

Ha az elemzéseket a 8. táblázatban követhető sorrendben vizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy az eltérőek a kationviszonyok: adott hőmérsékleten belül – kisebb ingadozásokkal – a kristályfázisok CaO–MgO-eloszlásai követik a szilárd fázis (porlós dolomit) és az oldat kationarányait. A Ca²⁺-túlsúllyal rendelkező oldatok hatására Ca-ban „gazdagabb” és Mg-ban „szegényebb” kristályfázisok képződnek.

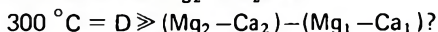
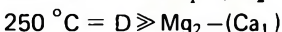
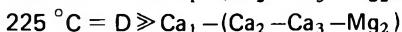
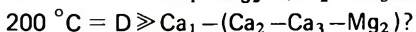
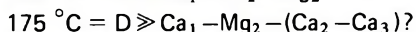
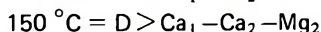
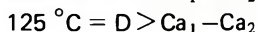
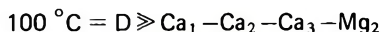
3.2.1. Porlós dolomit : Ca²⁺ = 2 : 1 kristályfázisai (1,0 mólos oldat)

50 °C = D ≧ Ca₁–Ca₂–(Mg₂)?

75 °C = D ≧ Mg₂–(Ca₂–Ca₃)

8. táblázat folytatása

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	pH	H ₂ O			
0,5383	0,4866	0,9241	5–6		1,54	1,106	D ≫ Ca ₁ – (Ca ₂ – Ca ₃ – Mg ₂)?
0,5686	0,4913	0,9884	5–6		1,61	1,157	D ≫ Ca ₁ – (Ca ₃ – Mg ₂)?
0,5729	0,4434	0,8934	5,57		1,80	1,292	D > Ca ₁ – (Ca ₂ – Mg ₂)?
0,5538	0,5310	0,9802	6,15		1,45	1,042	D ≫ Mg ₂ – (Ca ₁)
0,5820	0,5094	1,0156	5–6		1,59	1,142	D ≫ Mg ₂ – (Ca ₂)?
0,5895	0,4717	0,9406	5–6		1,74	1,249	D ≫ Mg ₂ – (Ca ₂ – Ca ₃)?
0,5670	0,5287	1,0181	5–6		1,49	1,072	D ≫ Mg ₂ – Ca ₂
0,5706	0,5079	1,0027	5–6		1,56	1,123	D ≫ Mg ₂ – Ca ₂ – (Ca ₃)?
0,5764	0,4861	0,9472	5–6		1,65	1,185	D ≫ Mg ₂ – (Ca ₁ – Ca ₃)?
0,5235	0,4786	0,7743	5–6		1,52	1,093	D ≫ (Mg ₂ – Ca ₁) – (Ca ₁ – Mg ₁)?
0,5356	0,4541	0,7373	5–6		1,64	1,179	D ≫ Mg ₂ – Ca ₂ – (Ca ₃)?
0,5064	0,4384	0,6202	5–6		1,61	1,155	D ≫ (Ca ₁ – Ca ₂)



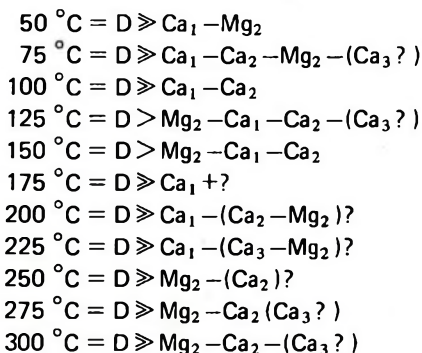
D = dolomit, Ca₁ = kalcit, Ca₂ = aragonit, Ca₃ = vaterit, Mg₂ = MgCO₃ · 2 H₂O, Mg₁ = MgCO₃.

A röntgen- és vegyelemzések tanúsítják, hogy a vizsgált körülmények között Ca-túlsúlyú oldat nem hat alapvető módon a dolomitrács átrendeződésére. A stabil dolomitrács felületéről korlátozott a kationlehasadás – elsősorban magnézium – anélkül, hogy az oldat kationja (Ca²⁺) jelentősebb mértékben helyébe lépne. Legfeljebb arról lehet szó,

hogy a dolomit korlátozott mértékben ún. meszes dolomittá („protodolomit”) alakul, ami keretként övezi az anyafázis (porlós dolomit) kristályait. Az oldatban levő Ca^{2+} és a Mg^{2+} epigén fázisként rögzítődik. A „dedolomitizálás”, „rekalcitizálás” abban fejeződik ki, hogy az anyafázist a kalcit-aragonit-vaterit filmszerűen, hártvaként vonja be, vagy a dolomit-romboéderek felületén kristályok sarjadzanak. A lefolytatott modellkísérletek tükrében nem beszélhetünk kationcserével járó szilárd fázisú metasomatózisról.

A $\text{MgCO}_3 + \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ -rendszerekkel szemben a kalcit az aragonitnál szignifikánsabb CaCO_3 . Kalcitrácsú CaCO_3 -t 250 °C-ig észlelünk, vaterit (hexagonális CaCO_3) jelenlétére az esetek többségében csak 2–3 d/Å vonala utal.

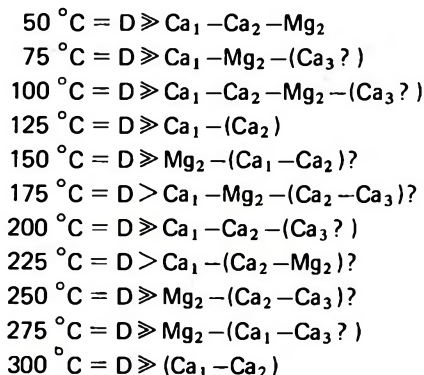
3.2.2. Porlós dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ kristályfázisai (1,0 mólos oldat)



D = dolomit, Ca_1 = kalcit, Ca_2 = aragonit, Ca_3 = vaterit, $\text{Mg}_2 = \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Az előző kísérleti modellhez viszonyítva elsősorban az epigén-járulékos elegyrészek arányaiban van különbség. Az aragonit és a vaterit szerepe csökken, 50–225 °C között kalcit az uralkodó CaCO_3 , 250 °C-tól aragonit szerepe szignifikáns.

3.2.3. Porlós dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ kristályfázisai (1,0 mólos oldat)



D = dolomit, Ca_1 = kalcit, Ca_2 = aragonit, Ca_3 = vaterit, $\text{Mg}_2 = \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

A röntgenértékelésekből és vegyelemzésekből egyértelműen kitűnik, a porló dolomitnak rendkívül korlátozott az oldódása a vizsgált paraméterek között. A metasztatikus kationcserével járó teljes szerkezeti átalakulása pedig nem következik be! Természetes dolomit-környezetben (pl. anizuszi–nóri dolomitszintek) a CaCO_3 valamelyik módosulatának jelenléte két tényezővel lehet kapcsolatos:

- a) az aszcendens–deszcendens oldatok $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ dehidratációjával,
- b) a dolomit részbeni oldódásából származó Ca^{2+} -ionjai hatására zárt földtani kerektek között, ill. nyílt rendszerekben „szénsavdús” a CO_2 -nak relatív nagy parciális nyomása alatt.

3.2.4. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ (2,5 mólos oldat)

3.2.4.1. Vegyelemzések értékelése (9. táblázat)

Az elemzések középértékei alapján a $\text{CaO}\%$ hat, a $\text{MgO}\%$ pedig négy hőmérsékleti kategóriába csoportosítható (elemzések és a kristálykémiái számítások a 9. táblázatban).

CaO:	50–75 °C	= +1,34% CaO-többlet
	100 °C	= +0,02% CaO-többlet
	125 °C	= +1,41% CaO-többlet
	150–225 °C	= –0,31% CaO-hiány
	250 °C	= –2,43% CaO-hiány
	275–300 °C	= –0,55% CaO-hiány

Fentiekből arra következtethetünk, hogy – az elemzési hibahatárokat is figyelembe véve – 100, 150–225 °C között és 300 °C-on a porló dolomit $\text{CaO}\%$ -os mennyisége alig változik, dolomitból mobilizált Ca^{2+} – Mg^{2+} az esetek többségében oldatban marad.

MgO:	50–100 °C	= –0,64% MgO-hiány
	125–225 °C	= –1,19% MgO-hiány
	250–275 °C	= –0,58% MgO-hiány
	300 °C	= –0,26% MgO-hiány

3.2.5. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ (2,5 mólos oldat)

3.2.5.1. Vegyelemzések értékelése (9. táblázat)

CaO:	50–100 °C	= +1,84% CaO-többlet
	125–225 °C	= +0,13% CaO-többlet
	250 °C	= –1,35% CaO-hiány
	275 °C	= +0,62% CaO-többlet
	300 °C	= –1,32% CaO-hiány

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	C°	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
40.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	50	32,03	21,55	46,29	1,07	nyom
41.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	50	32,93	20,84	46,39	1,02	nyom
42.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	50	31,78	21,45	46,25	0,85	0,17
43.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	75	32,08	21,31	46,09	0,71	0,32
44.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	75	32,78	20,45	45,85	1,97	erős nyom
45.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	75	33,43	20,20	45,96	1,58	0,09
46.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	100	30,74	21,23	46,74	0,37	0,50
47.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	100	31,98	21,36	46,06	0,83	0,09
48.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	100	33,03	20,62	46,03	0,80	0,10
49.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	125	32,13	20,94	45,93	0,81	0,12
50.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	125	30,87	20,49	46,77	0,53	0,34
51.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	125	32,35	19,62	46,04	0,51	erős nyom
52.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	150	30,58	20,93	46,38	0,47	0,33
53.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	150	31,22	20,41	46,36	0,49	0,06
54.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	150	32,62	18,99	46,14	0,45	erős nyom
55.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	175	30,62	20,87	46,24	0,49	nyom
56.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	175	30,91	20,72	45,78	0,68	0,52
57.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	175	32,40	19,44	45,56	0,46	0,40
58.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	2 : 1	200	30,19	20,64	44,57	0,55	0,59
59.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 1	200	30,94	19,10	43,20	0,12	2,12
60.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porlós dolomit)	1 : 2	200	32,02	18,17	43,41	0,40	0,43

9. táblázat

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	pH	H ₂ O			
0,5711	0,5345	1,0518	5–6		1,49	1,068	D » Ca ₁ – Ca ₂ – (Ca ₃ – Mg ₂)?
0,5872	0,5169	1,0540	5–6		1,58	1,136	D » Ca ₁ – Ca ₂ – (Mg ₂)?
0,5667	0,5320	1,0509	5,3		1,48	1,065	D » Ca ₁ – Ca ₂ – (Ca ₃ – Mg ₂)?
0,5720	0,5285	1,0472	5–6		1,51	1,082	D » Mg ₂ – Ca ₁ – (Ca ₂ – Ca ₃)?
0,5845	0,5072	1,0418	5–6		1,60	1,152	D » Ca ₁ – Ca ₂ – (Ca ₃)?
0,5961	0,5010	1,0443	5–6		1,65	1,190	D » Ca ₁ – Ca ₂ – (Ca ₃ – Mg ₂)?
0,5481	0,5265	1,1302	5–6		1,45	1,041	D » Ca ₁ – Mg ₂ – (Ca ₃)?
0,5702	0,5298	1,0466	5–6		1,50	1,076	D » Ca ₁ – Mg ₂ – (Ca ₃)?
0,5890	0,5114	1,0459	5,65		1,60	1,151	D » Ca ₁ – Ca ₃
0,5729	0,5193	1,0436	5–6		1,53	1,103	D » Ca ₁ – Mg ₂ – (Ca ₂ – Ca ₃)?
0,5505	0,5082	1,0627	5–6		1,51	1,083	D » Ca ₁ – Ca ₂ – Mg ₂
0,5768	0,4866	1,0461	5,45		1,65	1,185	D » Ca ₁ – (Ca ₃ – Mg ₂)
0,5453	0,5190	1,0538	5–6		1,46	1,050	D » Ca ₁ – Ca ₂ – Mg ₂
0,5567	0,5062	1,0533	5–6		1,53	1,099	D » Ca ₁ – Mg ₂ – (Ca ₂ – Ca ₃)
0,5817	0,4710	1,0484	5–6		1,72	1,235	D » Ca ₁ – Mg ₂ – (Ca ₂ – Ca ₃)?
0,5460	0,5176	1,0506	5–6		1,47	1,054	D > Ca ₁ – Mg ₂ – (Ca ₂ – Ca ₃)?
0,5512	0,5139	1,0401	5–6		1,49	1,072	D » Ca ₂ – Ca ₁ – (Ca ₃)?
0,5777	0,4821	1,0352	5–6		1,67	1,198	D > Ca ₁ – (Ca ₂ – Ca ₃)?
0,5383	0,5119	1,0127	5–6		1,46	1,051	D » (Ca ₁ – Ca ₃ – Mg ₂)?
0,5517	0,4737	0,9816	5–6		1,62	1,164	D » Ca ₁ – Ca ₂ – (Ca ₃ – Mg ₂)?
0,5710	0,4506	0,9863	5–6		1,76	1,267	D » Ca ₁ – (Ca ₃ – Mg ₂)?

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	°C	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
61.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	2 : 1	225	30,23	20,65	44,41	0,45	0,76
62.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	1 : 1	225	30,30	19,07	42,08	0,81	2,15
63.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	1 : 2	225	30,85	17,60	39,66	4,08	2,67
64.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	2 : 1	250	28,29	21,43	43,32	—	1,99
65.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	1 : 1	250	29,37	21,27	45,08	0,26	0,43
66.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	1 : 2	250	32,77	18,65	40,34	1,69	kevés anyag
67.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	2 : 1	275	30,35	21,41	43,30	0,63	1,50
68.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	1 : 1	275	31,34	21,17	44,20	1,14	1,22
69.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	1 : 2	275	31,55	20,09	42,97	0,25	1,08
70.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	2 : 1	300	30,02	21,74	42,73	0,05	1,00
71.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	1 : 1	300	29,40	21,36	39,70	0,16	1,61
72.	CaMg(CO ₃) ₂ + 2,5 m CaCl ₂ (porló dolomit)	1 : 2	300	30,93	20,61	39,99	0,30	1,37

D = dolomit; Ca₁ = kalcit; Ca₂ = aragonit; Ca₃ = vaterit; Mg₁ = MgCO₃ · 2 H₂O

MgO: 50—75 °C = –1,35% MgO-hiány

100 °C = –0,64% MgO-hiány

125–175 °C = –1,46% MgO-hiány

200–225 °C = –2,91% MgO-hiány

250–300 °C = –1,73% MgO-hiány

A „porló dolomit”: Ca²⁺ = 2 : 1 és 1 : 1 rendszerek vegyelemzési adatainak egybevetésével egy „sajátos” anomália vonalait véljük felfedezni. A Mg²⁺: Ca²⁺ = 2 : 1 rendszer 150–300 °C tartományában az oldatfázis Ca²⁺ jelenléte ellenére a keletkezett kristályfázisok 0,31–2,43% CaO-hiánnyal jellemezhetők. A MgO-vesztés ezzel szemben valamivel kisebb. A Mg²⁺: Ca²⁺ = 1 : 1 rendszerben (az oldatfázis növekvő kalcium koncentrációja) 250 °C és 300 °C-on tapasztaltunk CaO-hiányt (–1,35%, ill. 1,32%), a többi tartományok CaO%-os növekedése egy-két eset kivételével (50 °C–100 °C és 225 °C) alig közelítette meg a „porló dolomit”: Ca²⁺ = 1 : 1 rendszer CaO-értékeit, ahol mindvégig egyértelmű kalciumnövekedést tapasztaltunk.

9. táblázat folytatása

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	pH	H ₂ O			
0,5390	0,5121	1,0091	5–6		1,46	1,052	D>Ca ₂ –Ca ₁ –(Ca ₃ –Mg ₁)?
0,5403	0,4730	0,9561	5–6		1,59	1,142	D>Ca ₂ –Ca ₁ –(Ca ₃)?
0,5501	0,4365	0,9011	5–6		1,75	1,260	D>Ca ₁ –Ca ₂ –(Ca ₃ –Mg ₂)?
0,5044	0,5314	0,9842	5–6		1,32	0,949	D>Mg ₂
0,5237	0,5275	1,0242	5–6		1,38	0,992	D>Mg ₂ –(Ca ₃)?
0,5843	0,4625	0,9165	5–6		1,76	1,263	D>Mg ₂ –(Ca ₁ –Ca ₂)?
0,5411	0,5310	0,9838	5–6		1,42	1,019	D>Mg ₂ –(Ca ₁ –Ca ₃ –Mg ₁)?
0,5588	0,5243	1,0042	5–6		1,48	1,065	D>Mg ₂
0,5625	0,4982	0,9763	5–6		1,57	1,129	D>Mg ₂ –(Ca ₁ –Ca ₂)
0,5353	0,5391	0,9708	5–6		1,38	0,992	D>Ca ₁ –(Ca ₃ –Ca ₂)?
0,5242	0,5297	0,9020	5–6		1,37	0,989	D>Ca ₂ –Ca ₃ –(Ca ₂)?
0,5515	0,5111	0,9886	5–6		1,50	1,079	D>Ca ₂ Ca ₃ –(Ca ₁)?

3.2.6. Porló dolomit : Ca²⁺ = 1 : 2 (2,5 mólos oldat)

3.2.6.1. Vegyelemzések értékelése (9. táblázat)

CaO:	50 °C = +1,06% CaO-többlet
	75–100 °C = +2,55% CaO-többlet
	125–200 °C = +1,63% CaO-többlet
	225 °C = +0,13% CaO-többlet
	250 °C = +2,05% CaO-többlet
	275–300 °C = +0,52% CaO-többlet
MgO:	50–100 °C = –1,24% MgO-hiány
	125–200 °C = –1,94% MgO-hiány
	225 °C = –4,40% MgO-hiány
	250 °C = –3,35% MgO-hiány
	275–300 °C = –1,65% MgO-hiány

A két elem közötti különbségek 125°C -tól érzéklődnek intenzívebben, legnagyobb mérvű MgO-hiány 225 és 250°C -on tapasztalható.

3.2.4. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)

- $50^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - (\text{Ca}_3 - \text{Mg}_2)?$
- $75^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Mg}_2 - \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - (\text{Ca}_3)?$
- $100^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_3)$
- $125^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_2 - \text{Ca}_3)?$
- $150^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - \text{Mg}_2$
- $175^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_2 - \text{Ca}_3)?$
- $200^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg (\text{Ca}_1 - \text{Ca}_3 - \text{Mg}_2)?$
- $225^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_2 - \text{Ca}_1 - (\text{Ca}_3 - \text{Mg}_2)?$
- $250^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Mg}_2$
- $275^{\circ}\text{C} = \text{D} > \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - \text{Mg}_1)$
- $300^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_3 - (\text{Ca}_2)?$

D = dolomit, Ca_1 = kalcit, Ca_2 = aragonit, Ca_3 = vaterit, $\text{Mg}_2 = \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_1 = \text{MgCO}_3$.

Szembetűnő a Ca_1 (kalcit)-nak – 250°C kivételével – minden hőmérsékleti modellben való fellépte, míg az aragonit–vaterit a legtöbb esetben kérdőjeles komponens ($50, 75, 100, 125, 175, 225, 300^{\circ}\text{C}$) volt. Bázisos Mg-karbonát $100, 125, 175, 250^{\circ}\text{C}$ -on biztosan kimutatható, míg 275°C -on a MgCO_3 -t gyenge intenzitásvonalak képviselik.

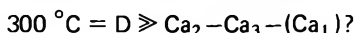
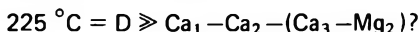
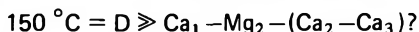
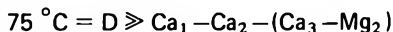
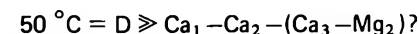
3.2.5. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)

- $50^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - (\text{Mg}_2)?$
- $75^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - (\text{Ca}_3)?$
- $100^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_3)?$
- $125^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - \text{Mg}_2$
- $150^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_2 - \text{Ca}_3)?$
- $175^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_2 - \text{Ca}_1 - (\text{Ca}_3)?$
- $200^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2 - (\text{Ca}_3 - \text{Mg}_2)?$
- $225^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_2 - \text{Ca}_1 - (\text{Ca}_3)?$
- $250^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_3)?$
- $275^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Mg}_2$
- $300^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_2 - \text{Ca}_3 - (\text{Ca}_1)?$

D = dolomit, Ca_1 = kalcit, Ca_2 = aragonit, Ca_3 = vaterit, $\text{Mg}_2 = \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

A kalcit (Ca_1) 225°C -ig minden kísérlet anyagában jelentkezett, 250 – 275°C -on a bizonytalan vaterit kivételével önálló CaCO_3 -fázis nem volt, 300°C -on az aragonit–vaterit jelenléte igazolható, a kalcit bizonytalan. Bázisos Mg-karbonát, mint túlsúlyban levő járulékos komponens 250°C és 275°C -on jelentkezett, a többi hőmérsékleten alárendeltebb szerepű volt.

3.2.6. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)



A kristályfázisok eloszlása az előzővel ($\text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 1$) lényegében azonos, kalcit itt is a domináns kísérő komponens, míg a Mg_2 250–275 °C-on jelentkezett határozottabban.

A porló dolomit + $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ kémiai, röntgen- és mikroszkópi vizsgálata nem igazolja az irodalomban szereplő „dedolomitosodás–rekalcitosodás” folyamat tényét, a modellkísérletekkel analóg paraméterek között a természetben aligha van rá mód.

A dolomit kismérvű oldódását, rezorpcióját követően a mikroszkópi megfigyelések alapján nincs jelentős Ca^{2+} -beépülés, legfeljebb arról lehet szó, hogy a Ca^{2+} -ot többnyire meghaladó Mg^{2+} lehasadásával a „normál” dolomit ún. protodolomittá (=meszes-dolomit) alakul, amely a normál dolomit romboéder (R) peremét filmszerű hárttyaként vonja be. A Ca^{2+} jelentős része epigén-karbonátokban ($\text{Ca}_1 - \text{Ca}_2$) rögződik, közülük a Ca_2 -nek (aragonit) voltak jól definiált kristályalakzatai (VII. tábla 2. és VIII. tábla 1. képek).

3.3. „MESZES DOLOMIT” + $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ RENDSZER

A modellkísérletek alapjául pilisvörösvári „meszes dolomit” kőzetanyagot használtunk. A kőzet vegyelemzési adatai:

SiO_2	0,19%
Al_2O_3	0,13%
Fe_2O_3	0,04%
FeO	0,06%
CaO	32,05%
MgO	20,90%
K_2O	0,04%

Kísérlet jele	Rendszer	Mg : Ca	°C	E L E M Z É S				
				CaO %	MgO %	CO ₂ %	Cl %	H ₂ O %
158.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	50	33,23	20,30	45,58	—	nyom
159.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	75	32,25	21,15	46,14	0,57	0,74
160.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	100	33,86	20,15	45,86	—	nyom
161.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	125	33,67	19,99	45,30	—	nyom
162.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	150	33,80	19,52	45,51	—	erős nyom
163.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	175	33,98	19,68	44,67	2,23	erős nyom
164.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	200	33,52	19,39	42,76	0,29	0,85
165.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	225	33,19	19,42	40,86	1,32	1,74
166.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	250	34,09	18,75	43,43	0,44	1,47
167.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	275	26,09	25,21	44,07	0,31	0,79
168.	Meszes dolomit + + 3 ml 2,5 m CaCl ₂	—	300	30,04	18,31	32,45	0,59	3,66

D = dolomit; Ca₁ = kalcit; Ca₂ = aragonit; Ca₃ = vaterit; Mg₂ = MgCO₃ · 2 H₂O

Na ₂ O	0,21%
H ₂ O	1,42%
CO ₂	45,51%
	<hr/> 100,55%

Levonások:

SiO ₂	0,19%
Al ₂ O ₃	0,13%
Fe ₂ O ₃	0,04%
K ₂ O	0,04%
Na ₂ O	0,21%
H ₂ O	1,42%
	<hr/> 2,03%

10. táblázat

A T O M K V O C I E N S					CaO : MgO	Ca ²⁺ : Mg ²⁺	Kristályfázisok
Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	H ₂ O	pH			
0,5721	0,5034	1,0356		5–6	1,64	1,14	D>Mg ₂ –Ca ₂ (?)
0,5750	0,5245	1,0483		5–6	1,52	1,10	D>(Ca ₁ –Ca ₂)
0,6037	0,4997	1,0420		5–6	1,68	1,21	D>Mg ₂ –(Ca ₂ –Ca ₃)?
0,6003	0,4957	1,0292		5–6	1,68	1,21	D>Mg ₂
0,6027	0,4841	1,0340		5–6	1,73	1,24	D>Mg ₂ –Ca ₂ (?)
0,6059	0,4880	1,0149		5–6	1,73	1,24	D>Ca ₁ –Ca ₃ –Ca ₂
0,5977	0,4809	0,9715		5–6	1,73	1,24	D>Ca ₁ –Mg ₂ –Ca ₃ (?)
0,5918	0,4816	0,9284		5–6	1,70	1,23	D>Mg ₂ –Ca ₁ –Ca ₂
0,6078	0,4650	0,9867		5–6	1,82	1,31	D>Ca ₁ –Mg ₂
0,4652	0,6252	1,0013		5–6	1,03	0,74	D>Ca ₁ –Mg ₂
0,5356	0,4541	0,7382		5–6	1,64	1,18	D>Ca ₁ –Mg ₂

Levonások után:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{CaO} & 32,53\% & = 0,580 \text{ (atomkvociens),} \\
 \text{MgO} & 21,21\% & = 0,526 \text{ (atomkvociens),} \\
 \text{FeO} & 0,06\% & = 0,001 \text{ (atomkvociens),} \\
 \text{CO}_2 & 46,19\% & \\
 \hline
 & & 99,99\%
 \end{array}$$

Elemző: Tolnai V. MÁFI

Képlete Ca_{0,580}Mg_{0,526}Fe_{0,001}CO₃-ban adható meg.

A vegyelemzések és a röntgenelemzések Mg-deficitesek, meszes dolomitra utalnak. A kísérleteket csak dolomit + 3 ml 2,5 mólos CaCl_{2(aq)}-rendszerben vizsgáltuk, közelítőleg Ca : Mg = 2 : 1-nek felelt meg.

3.3.1. „Meszes dolomit” + Ca^{2+} -rendszer termékeinek vegyelemzési értékelései (10. táblázat)

CaO:	50 °C	= 33,23%	= +0,70% CaO-többlet
	75 °C	= 32,25%	= -0,28% CaO-hiány
	100 °C	= 33,86%	= +1,33% CaO-többlet
	125 °C	= 33,67%	= +1,14% CaO-többlet
	150 °C	= 33,80%	= +1,27% CaO-többlet
	175 °C	= 33,98%	= +1,45% CaO-többlet
	200 °C	= 33,52%	= -0,99% CaO-hiány
	225 °C	= 33,19%	= +0,66% CaO-többlet
	250 °C	= 34,09%	= +1,56% CaO-többlet
	275 °C	= 26,09%	= -6,44% CaO-hiány
	300 °C	= 30,04%	= -2,49% CaO-hiány

Fentiek alapján 100–175 °C között nincs alapvető változás, 200–225 °C között a CaO %-eloszlásai ingadozóak, 250–275 °C-ig és 300 °C-on határozottan CaO-deficit tapasztalható.

MgO:	50 °C	= 20,30%	= -0,91% MgO-hiány
	75 °C	= 21,15%	= -0,06% MgO-hiány
	100 °C	= 20,15%	= -1,06% MgO-hiány
	125 °C	= 19,99%	= -1,22% MgO-hiány
	150 °C	= 19,52%	= -1,69% MgO-hiány
	175 °C	= 19,68%	= -1,53% MgO-hiány
	200 °C	= 19,39%	= -1,82% MgO-hiány
	225 °C	= 19,42%	= -1,79% MgO-hiány
	250 °C	= 18,75%	= -2,46% MgO-hiány
	275 °C	= 25,21%	= +4,00% MgO-többlet (?)
	300 °C	= 18,31%	= -2,90% MgO-hiány

A vegyelemzések adatai arra utalnak, hogy Mg^{2+} -ban erősebben deficites, Ca^{2+} -ban valamivel gazdagabb dolomitot sem lehet arra készíteni, hogy Ca^{2+} -felvétellel „dedolomitosodjék”, „rekalcitosodjék”. Nagyobb fokú változás 275–300 °C között jelentkezik, ez esetben is a meszes-dolomit („proto-dolomit”) Ca^{2+} -vesztéssel rendezettebb, „normál dolomit” összetétel felé közelít. A 250 és 300 °C-on fellépő 2,46–2,90% Mg^{2+} -hiány oldatban maradt, ill. töredéke $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -ban rögzítődött. A 275 °C + 4,00% MgO-többlete feltehetően korrekcióra szorul annál is inkább, mert kristályfázisai között a $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ jelenléte is bizonytalan!

3.3.2. „Meszes dolomit”: Ca^{2+} -rendszer kristályfázisai

$$\begin{aligned}
 50\text{ °C} &= D \gg \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_2)? \\
 75\text{ °C} &= D \gg (\text{Ca}_1 - \text{Ca}_2) \\
 100\text{ °C} &= D \gg \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_2 - \text{Ca}_3)?
 \end{aligned}$$

$$125\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{D} > \text{Mg}_2$$

$$150\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{D} \geq \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_2)?$$

$$175\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Ca}_3 - \text{Ca}_2$$

$$200\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Mg}_2 - (\text{Ca}_3)?$$

$$225\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Mg}_2 - \text{Ca}_1 - \text{Ca}_2$$

$$250\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Mg}_2$$

$$275\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Mg}_2$$

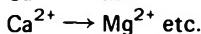
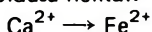
$$300\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{D} \gg \text{Ca}_1 - \text{Mg}_2$$

ahol D = dolomit, Ca_1 = kalcit, Ca_2 = aragonit, Ca_3 = vaterit, $\text{Mg}_2 = \text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

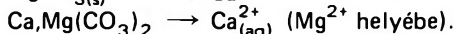
A „meszes dolomit” – a porló dolomithoz hasonlóan – a Ca^{2+} -dús oldatok hatására metasztatikusán nagyobb hőmérsékleten sem alakul át kalcittá, de nem zárja ki, hogy részleges-teljes feloldásával a felszabaduló Ca^{2+} valamelyik karbonát alakban in situ rögzítődjék. Epigén fázisai itt elsősorban kalcit, az aragonit-vaterit jelenléte bizonytalan, ill. háttérbe szorul. Utóbbiakhoz hasonló szerepű a $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is. Ilyen alapon beszélhetünk ugyan „rekalcitosodott” dolomitról, ez azonban kívül esik a „metaszomatózis” definícióját meghatározó folyamaton, polifázisos rendszerek aszinkron termékeiről van szó.

4. KRISTÁLYFÁZISOK MORFOGENETIKAI ÉRTÉKELÉSE

A szemcsék 10–30 μ -os mérete fénymikroszkópos értékelést korlátozottan tesz lehetővé. A több ezres nagyítást biztosító pásztázó optika (scanning) a morfológiai–szerkezeti változások egész sorát tárja fel, a kristályszerkezeti átrendeződés egyes mozzanatai is jól követhetők. A változások legszembevetőbb esetét a $\text{CaCO}_{3(s)}\text{--Fe}^{2+}$ -rendszeren mutatjuk be (I. tábla, 1–2. kép), de $\text{CaCO}_{3(s)}\text{--Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$ 300 °C, 15 000X nagyítású felvételen is hasonló morfogenetikai mechanizmus olvasható ki. A szilárdfázis-oldatrendszer kationcseréje (metaszomatózis) több lépcsős folyamat, elvileg a szilárd fázis teljes R^{2+} -cseréje bekövetkezhet az „anyaszerkezet” feloldása nélkül:



esetenként ez a csere korlátozott, okául mindkét esetben a kationok méretei, kovalens-ionos jellegei, az „anyaszerkezet” stabilitása tűnik meghatározónak. Míg pl. a kalcitrács Ca^{2+} -ja $\text{Mg}^{2+}\text{--Fe}^{2+}\text{--Mn}^{2+}$ -nal teljes mértékben lecserélhető ($\text{Ca}^{2+} = 0,99 \text{ \AA} \rightarrow \text{Mg}^{2+} = 0,66 \text{ \AA}$; vagy $\text{Ca}^{2+} = 0,99 \rightarrow \text{Fe}^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$), ennek fordítottja már korlátozott, pl.



A kationcsere intenzitása egyes „sávokban” (romboédersík) fokozottabb, ugyanazon öv többi síkjai érintetlenek. Előbbiek diszlokációs-, elektrosztatikusan kiegyenlített rácssíkok helyei rácsparaméter-változás nélkül rendeződtek az anyafázis romboéder síkjában: ekkor sávosan, ha anélkül (pl. inkohere ns rácshibák) a kristálylap (romboéder) különböző pontjain jelennek meg a „kioldások és a kationcserék” intenzívebb helyei. Ennek eredménye a „cserélhetőbb” kation kilépésének az oldat felé áramlásának felgyorsulása. Ilyformán a lassúbb kation beépülése miatt a kristály (romboéder) ürege ssé válik. Az „üreges” kristály vázát a még anyafázisú kalcit új fázisának (FeCO_3 , MgCO_3) néhány μ -os romboéder kerete rögzíti, az üregeket pedig a dekreszcencia-elv analógiáját mintázva az új fázis (MgCO_3 , FeCO_3) romboéderei lépcsőzetesen töltik fel. Az I. tábla 1. kép $\text{CaCO}_{3(s)}\text{--Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = 1:2$ szobahőmérsékleten (3 év – zárt rendszer) előállított üreges-kitöltetlen FeCO_3 romboédert mutat be. Az I. tábla 2. kép ugyanaz a rendszer hosszabb kezeléssel (5 év – zárt rendszer) előállított közel teljesen „feltöltött” FeCO_3 -romboédert mutat be, a felületén $\alpha\text{-FeOOH} + \text{vaterittel}$.

Az I. tábla, 3. képén $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} = 70 : 30$ rendszer 50°C -on kezelt CaCO_3 (kalcit) és romboéderei láthatók, a síkok felületére tapadt kristallitok triklin $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (barringtonit).

Az oldat Mg^{2+} -koncentráció növelésével [$\text{CaCO}_{3(s)}\text{--Mg}_{(\text{aq})}^{2+} = 50 : 50$] ugyanazon a hőfokon (50°C) fokozódik a $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ képződése, a kalcit felületén jól kivehetők a kioldott diszlokációs foltok, mezők (I. tábla, 4. kép) 9000X.

A $\text{CaCO}_{3(s)}\text{--Mg}_{(\text{aq})}^{2+} = 70 : 30$, 125°C -on kezelt kalcit-romboéderben nagyobb kitöltet lenn üreg. A kristály alsó peremén jól kivehető sáv és lemezke = MgCO_3 (II. tábla, 1. kép). A $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 30 : 70$ 150°C -on kalcit kisebb ($\mu\phi$) kristályai $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, ill. MgCO_3 -má alakultak, nagyobb ($40\text{--}50 \mu$) kalcit-romboéderek részben üregek, részben $\text{MgCO}_3\text{--CaMg}(\text{CO}_3)_2$ filmszerűen képződnek (II. tábla, 2. kép). A 175°C $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg} = 70 : 30$ rendszerben képződött dolomit („protodolomit”) kristály II. tábla, 3. kép. A határozatlan körvonalú képletek epigén $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (barringtonit), de MgCO_3 jelenléte is igazolható.

A $\text{CaCO}_{3(s)}\text{--Mg}_{(\text{aq})}^{2+} = 70 : 30$ rendszerben 200°C -on jól definiált $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ dolomit-romboéderek képződtek, üreges-diszlokációs mezőkkel (II. tábla, 4. kép).

A Mg^{2+} -ionkoncentráció és a hőmérséklet növekedése fokozza a MgCO_3 , fékezi a $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ képződését. A $\text{CaCO}_{3(s)}\text{--Mg}_{(\text{aq})}^{2+} = 30 : 70$, 200°C -rendszerben 0,95% CaO-szennyezésű MgCO_3 képződött (III. tábla, 1. kép). Az előző rendszer MgCO_3 romboéder ikerösszenövésével és a felületén epigén $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -val = (III. tábla, 2. kép).

A $\text{CaCO}_{3(s)}\text{--Mg}_{(\text{aq})}^{2+} = 30 : 70$ rendszerben 225°C -on 1,77% CaO-t tartalmazó MgCO_3 romboéderek képződtek, felületükön $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kristályai láthatók = III. tábla, 3. kép.

A $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 50 : 50$ rendszerben 275°C -on üreges és vázszerű MgCO_3 -romboéderek keletkeztek = (III. tábla, 4. kép).

MgCO_3 -mal lépcsőzetesen feltöltődő romboéderüreg : $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 50 : 50$ -rendszer, 275°C -on = IV. tábla, 1. kép. A IV. tábla 2. kép az előző rendszer ($\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 50 : 50$, 275°C -on) ép MgCO_3 -romboédereket mutatja be.

MgCO_3 -romboéderes vázkristályokból álló romboéderüreg kivehető kisebb fokú visszaoldódás nyomaival a IV. tábla, 3. képén követhető.

A porló dolomit + $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} = 70 : 30$ rendszerben 50°C -on a dolomit diszlokációs romboéder síkjai részleges oldódással üregessé-lemezessé válnak, a lemezek felületén $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -ból álló foltok, csoportosulások keletkeznek = IV. tábla, 4. kép. A hőmérséklet növekedésével fokozódik a (ho)l síkok fellazulása, a diszlokált rácssíkok részleges leoldásával a dolomit lemezesebbé válik, fokozódik a $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$ képződése, de ezek a dolomittól még független képletek, epigén kiválások.

Dolomit + $\text{Mg}^{2+} = 50 : 50$, 100°C -on = V. tábla, 1. kép. Hőmérséklet és Mg^{2+} -ionkoncentráció növekedése esetén nincs alapvető változás (vö. IV. tábla 4. és V. tábla 2. kép).

175°C a dolomit stabilitásának hőtartománya. A porló dolomit kristályai Ca^{2+} ki lépésével és Mg^{2+} -beépüléssel jól definiált MgCO_3 + dolomit romboéderekké rendeződnek = dolomit + $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} = 30 : 70$, 175°C V. tábla, 3. kép. Előző rendszer 16 100X nagyítással készült MgCO_3 + dolomit romboédereit az V. tábla 4. képe mutatja. A dolomit + $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} = 70 : 30$ rendszerben 225°C -on 0,75% CaO-tartalmú MgCO_3 -kristályok képződtek jól kivehető visszaoldódás nyomaival = VI. tábla, 1. kép. Ennek felületén kicsapódott

epigén $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kristallitokat 30 000X nagyításban a VI. tábla 2. képe mutatja.

A „rekalcitosodást” modellező rendszerek egymástól független, önálló fázisok rendszere, főleg oldódás (kioldódás) történik, *kationcserével átkristályosodó mechanizmus morfológiailag sem követhető*. A VI. tábla 3. kép a MgCO_3 (magnezit) romboéder felületén képződött kalcit-csoportosulásokat és aragonit-lemezeket mutatja be ($\text{MgCO}_{3(s)} + \text{Ca}_{(aq)}^{2+} = 1 : 2$). A VI. tábla 4. felvétele a $\text{MgCO}_{3(s)} + \text{Ca}_{(aq)}^{2+} = 1 : 2$ rendszer 250°C -on kezelt anyagból készült. A sejt–hártyaszerű képletek vegyesen $= \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{kalcit} + \text{aragonit}$.

A „dedolomitosisodás–rekalcitosodás” témakör fázisainak morfológiai változásait kőzetoptikai módszerrel követtük, nagyításai is nagyságrenddel (nagyságrendekkel) kisebbek, morfogenetikai változások így is meggyőző módon követhetők. A $\text{MgCO}_{3(s)} - \text{Ca}_{(aq)}^{2+} = 2 : 1$ rendszer 50°C -on (a VII. tábla 1. képe) érintetlen magnezit hasadási romboédert mutat be. A felületén levő morfológiailag kevésbé definiált képletek aragonit–vaterit elegyei. Ugyanezen a hőmérsékleten, de $\text{Mg}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ rendszerben a magnezittől teljesen izolált CaCO_3 (aragonit) kristályok képződtek, az anyafázis (magnezit) érintetlennek tűnik. Az aragonit képződését a magnezit rácssíkjáról lehasadó $(\text{CO}_2)^{2-}$ biztosította. Mivel a kezelt anyafázis többszörös átmosás után $0,80 \text{ Cl}^-$ -t tartalmazott, a némelyek tagadó álláspontjával szemben mégis feltételezhető a klórnak valamiféle rácspozicionális szerepe. Az aragonit kristályt a VII. tábla 2. felvétele mutatja be.

A VII. tábla 3. felvétele a $\text{MgCO}_{3(s)} + \text{Ca}_{(aq)}^{2+} = 1 : 2$ rendszernek 125°C -on kezelt magnezit romboéderét mutatja be víztiszta, de annál valamivel nagyobb kettőstörést jelző dolomitnak („protodolomit”) perimorfózaszerű ránövésével.

Növekvő hőmérséklettel sem tapasztalható a szilárd fázisnak olyan átrendeződése, mint Mg^{2+} -oldatok hatására a kalcit, ill. a dolomit rácsában. Úgy tűnik a Ca^{2+} túl nagy ahhoz, hogy a korlátozott mértékben lehasadó Mg^{2+} helyébe lépjen. Ez utóbbival az anyafázistól függetlenül, inkább önálló epigén fázisban rögzítődik. A VII. tábla 4. kép $\text{MgCO}_{3(s)} - \text{Ca}_{(aq)}^{2+} = 2 : 1$ rendszer 175°C -on kezelt magnezit romboédert mutat be perimorfózaszerű továbbnövekedéssel, önálló epigén kristályfázisokkal (aragonit + kalcit). Ugyanezen a hőfokon $\text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 1$ rendszer sem hoz alapvető változást, a kristálytermék CaO -a arányosan viszonylik a rendszer Mg/Ca -hoz. A $2 : 1$ -ben $+4,73\%$ CaO , az $1 : 2$ -ben ennek közel kétszeresét kaptuk ($+8,29\%$ CaO), mely utóbbi epigén kalcit + aragonitban stabilizálódott. A VIII. tábla 1. képe aragonitú és kalcit kirügyezéseket rögzít magnezit romboéder felületén.

A VIII. tábla 2. felvétel a VII. tábla 3. képhez hasonló helyzetet rögzít azzal az elteréssel, hogy a magnezit peremét szegélyező dolomit felületén aragonit kirügyezések képződtek ($\text{MgCO}_{3(s)} - \text{Ca}_{(aq)}^{2+} = 1 : 1$, 200°C).

A 275°C -on kezelt rendszer ($\text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 1$) feloldódott, majd hűlés után kristályosodott részlege mozaik szerkezetű aragonit + MgCO_3 + dolomit szemcsehaltalmazt mutat be, ebben romboéderré rendeződött $\text{MgCO}_3 - ? - \text{Ca}, \text{Mg}(\text{CO}_3)_2 - ?$ kristály (VIII. tábla, 3. kép).

A VIII. tábla 4. felvételen „anyafázisú” magnezitből 300°C -on epigén sarjadzású víztiszta MgCO_3 romboéder látható, az oldat Ca^{2+} egy része a képen nem látható kalcit + aragonitrácsban stabilizálódott.

A porló dolomit + $\text{Ca}_{(aq)}^{2+}$ -rendszerben a $\text{MgCO}_{3(s)} + \text{Ca}_{(aq)}^{2+}$ -hoz hasonló jelenség ta-

pasztalható: A Mg^{2+} -pozíciók korlátozottan emelhetők ki a rácsból, ez utóbbi – minden bizonnyal – diszlokációs helyekre korlátozódik.

A IX. tábla 1. képen ép, bontatlan dolomit romboéderek láthatók epigén kalcit, $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ + (aragonit–vaterit?) kivirágzások követhetők (porló dolomit – $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ + = 1 : 2, 150 °C).

A IX. tábla 2–3. felvételeken szembetűnő a dolomit romboéderek felületét borító kalcit + aragonit + vaterit (?) epigén kirügyezés. $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ jelenléte röntgendiffrakcióval kevés d/Å-mel jellemezhető = porló dolomit – $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ = 1 : 1. A IX. tábla 2. felvétele 175 °C, a IX. tábla 3. képe pedig 200 °C-on kezelt anyagról készült. A IX. tábla 4. felvétel további igazolást szolgál a korábbi megállapításhoz, hogy kationcserével járó *szilárd fázisú átkristályosodása a magnezit-dolomitnak nem következhet be, „dedolomitosodásról” – „rekalcitosodásról” nem beszélhetünk.* A felvételen élesen elválik a „dolomitanyafázis” a perimorfózaszerűen rátelepült kalcit + aragonit + vaterit (?) rétegtől.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A tanulmányozott rendszerek ásványtani és földtani értékelése az alábbi pontokba foglalhatók:

- | | |
|---|---|
| 1. CaCO_3 -kalcit (mészkő) Mg^{2+} felvétellel | = Dolomit
= dolomitosodás |
| 2. CaCO_3 -kalcit (mészkő) Mg^{2+} felvétellel | = Magnezit
= magnezitesedés |
| 3. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -dolomit Mg^{2+} felvétellel | = Magnezit
= magnezitesedés
= dedolomitosodás |
| 4. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -dolomit Ca^{2+} felvétele korlátozott, rácsszerkezetileg nem lehetséges | = Nincs „dedolomitosodás”, „rekalcitosodás” |
| 5. MgCO_3 -magnezit Ca^{2+} felvétele korlátozott, rácsszerkezetileg nem lehetséges | = Nincs „dolomitosodás” |
| 6. MgCO_3 -magnezit Ca^{2+} felvétele korlátozott, rácsszerkezetileg nem lehetséges | = Nincs „rekalcitosodás” |

A „dedolomitosodás” mint folyamat a „Dolomit : Mg^{2+} -rendszer” esetében használható csak, ahol egy dolomitösszetétel Mg -oldatok hatására magnezitté alakulhat („dedolimitosodik”). Ennek ellenkezője már nem következhet be, a folyamat elvileg irreverzibilis.

A dolomitnak Ca -felvétele korlátozott, a dolomitosodás irreverzibilis folyamat $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3]$, a dolomit nem „rekalcitosodhat” — „dedolomitosodhat” kalciumoldatok hatására. A „dedolomitosodás” irodalmi használata „Dolomit— Mg^{2+} -rendszerre”

alkalmazható csak, „Dolomit–kalcium oldatrendszerre” ez nem érvényes. Egy dolomit-összetétel kalcit komponense epigén oldatból kivált fázis, s nem a dolomitnak a $Mg \rightarrow Ca$ cseréjével előállt kristályos termék.

* * *

Köszönetnyilvánítás: A kísérletsorozat a Központi Földtani Hivatal Elnökének és DR. VARJÚ GYULA oszt. vezetőnek támogatásával készült. A mintegy 230 kémiai elemzést DR. EMSZT MIHÁLY, NEMES GYULÁNÉ, GUZY KÁROLYNÉ és DR. TOLNAY VERA készítették. A stabil izotóp (oxigén-szén) meghatározásokat DR. CORNIDES ISTVÁN osztályvezető végezte. Fogadják érte köszönetemet.

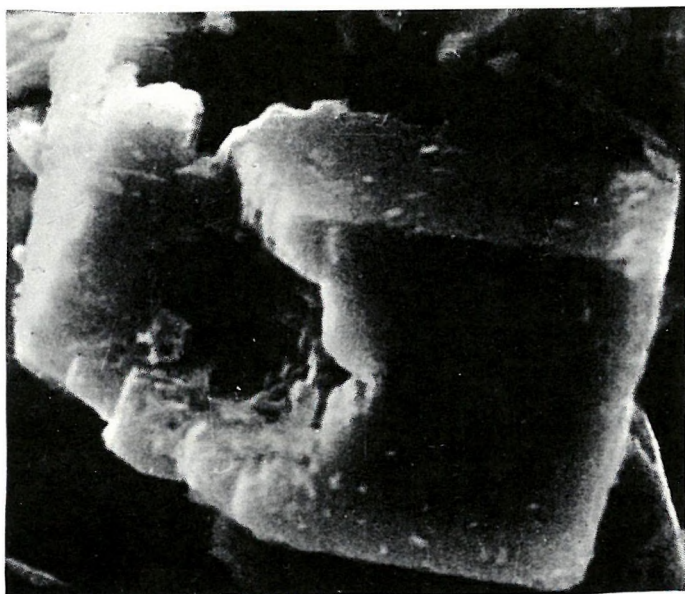
6. IRODALOM

- BABČAN J. 1974: Die Modellierung der Niedertemperatur-Metasomatose von Karbonaten durch Siderit. — *Geol. Zbor. Geol. Carpathica* 21. (1): 53.
- BABČAN J. 1977: Modelirovanie nizkotemperaturnogo matasomaticeskogo obrazovanija magnezita. — *Materiali XI. Kongressa Karpato-Balkanskoji geologiceskoji asociacii*. 179.
- BARON G. 1958: Précipitation de la giobertite et de la dolomie a partir des solutions de chlorures de magnesium et de calcium. — *Compt. Rend.* 247.: 1606–1608.
- BRADLEY W. F. et al. 1953: Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite. — *Amer. Min.* 38.: 207.
- BUDNIKOV P. P.—BOBROVNIK D. P. 1938: The influence of admixtures on the decarbonation of dolomite. — *Journ. Applied. Chem. SSSR.* 11.: 115.
- CHAVE K. E. 1952: A solid solution between calcite and dolomite. — *Journ. Geol.* 60.: 190.
- CHAVE K. E. 1954: Aspects of biochemistry of magnesium; Calcareous sediments and rocks. — *Journ. Geol.* 62.: 587.
- CLAYTON R. N. 1959: Oxygen isotope fractionation in the system calcium carbonate-water. — *Journ. Chem. Physics.* 30.: 1246.
- DEFFEYES K. S. et al. 1965: Dolomitization of Recent and Plio-pleistocene sediments by marine evaporite waterson, Bonaire, Netherlands Antilles. — *Soc. Econ. Paleont. Min. Spec. Publ.* 13.: 71–88.
- FAUST G. T. 1944: The differentiation of magnesite from dolomite in concentrations and drierling. — *Econ. Geol.* 39.: 142.
- FAUST G. T. 1949: Dedolomitization and its relation to a possible derivation of a magnesium rich hydrothermal solution. — *Amer. Min.* 34.: 789.
- GAINES A. M. 1974: Protodolomite synthesis at 100 °C and atmospheric pressure. — *Science.* 183.: 518–520.
- GOLDSMITH J. R. 1956: Exsolution of dolomite from calcite. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* 67.: 1699.
- GOLDSMITH J. R. 1959: Some aspects of the geochemistry of carbonates. — in *Researches in Geochemistry*, John Wiley, New York.
- GOLDSMITH J. R.—GRAF D. L. 1958a: Relation between lattice constants and composition of the Ca–Mg carbonates. — *Amer. Min.* 43.: 84.
- GOLDSMITH J. R.—GRAF D. L. 1958b: Structural and compositional variation in some natural dolomites. — *Journ. Geol.* 66.: 678.
- GOLDSMITH J. R.—GRAF D. L. 1960: Subsolidus relation in the system CaCO_3 – MgCO_3 – MnCO_3 . — *Journ. Geol.* 68.: 324.

- GOLDSMITH J. R.—GRAF D. L.—HEARD H. C. 1961a: Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates. — Amer. Min. 46.
- GOLDSMITH J. R.—HEARD H. C. 1961b: Subsolidus phase relation in the system CaCO_3 — MgCO_3 — Journ. Geol. 69.: 45—74.
- GOLDSMITH J. R.—NEWTON R. C. 1969: PTX-relations in the system CaCO_3 — MgCO_3 at high temperatures and pressures. — Am. Journ. Sci. 267—A.: 160—190.
- GRAF D. L. 1961: Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. — Amer. Min. 46.: 1283.
- GRAF D. L. 1969: Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates: a correction. — Amer. Min. 54.: 325.
- GRAF D. L.—GOLDSMITH J. R. 1955: Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO_2 -pressures. — Geochim. et Cosmochim. Acta. 7.: 109.
- GRAF D. L.—GOLDSMITH J. R. 1956: Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. — Journ. Geol. 64.: 173—186.
- GRAF D. L.—LAMAR J. E. 1955: Properties of calcium and magnesium carbonates and their bearing on some uses of carbonate rocks. — Econ. Geol. 50th Anniv. p: 639.
- HARKER R. I.—TUTTLE O. F. 1955a: Studies in the System CaO — MgO — CO_2 . I. The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnesite. — Amer. Journ. Sci. 253.: 209.
- HARKER R. I.—TUTTLE O. F. 1955b: Studies in the System CaO — MgO — CO_2 . II. Limits of solid solution along the binary join CaCO_3 — MgCO_3 . — Amer. Journ. Sci. 253.: 274.
- HIGGS D. V.—HANDIN J. 1959: Experimental deformation of dolomite single crystals. — Bull. Geol. Soc. Amer. 70.: 245.
- HURLBUT C. S. jr. 1957: Zincian and plumbian dolomite from Tsumeb, South-West Africa. — Amer. Min. 42.: 798.
- IWAI S. J. et al. 1971: Reaction of magnesium carbonate by direct X-ray diffraction under hydrothermal conditions. — Amer. Min. 56.: 628.
- KATZ A. 1968: Ca-dolomites and dedolomitization. — Nature. 217.: 439—440.
- KAZAKOV A. V. et al. 1957: Carbonate equilibrium system (dolomite, magnesite). — Trudy Inst. Geol. Nauk. Akad. Nauk. SSSR. 152. Ser. Geol. 64.: 13.
- KEYSER, W. L.—DE-DEOUELDRE, L. 1950: Contribution a l'étude de la formation de la calcite, aragonite et vaterite. — Bull. Soc. Chim. Belg. 59.: 40—71.
- KISS J. 1973: Hidrotermális kristályfázisok (25—300 °C) ércgenetikai vizsgálata és értelmezése. — (Kézirat).
- KISS J. 1974: A CaCO_3 — Mg^{2+} és „porló dolomit” + Mg^{2+} -rendszerek vizsgálata, különös tekintettel a MgCO_3 helyettesítésére alkalmas nyersanyag mesterséges előállítására. — KFH jelentés (Kézirat).
- KISS J. 1975: A dedolomitosodás problémaköre. — KFH jelentés (Kézirat).
- KRYNINE P. D. 1957: Dolomites — Bull. Geol. Soc. Amer. 68.: 1757.
- LERMAN A. 1965: Paleogeological problems of Mg and Sr in biogenic calcites in the light of recent thermodynamic data. — Geochim. et Cosmochim. Acta 29.: 977—1002.
- LIPPMANN F. 1973: Sedimentary Carbonate Minerals. — Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York.
- MEDLIN W. J. 1959: Preparation of synthetic dolomite. — Amer. Min. 44.: 979.
- RIVIERE A. 1939: Sur la dolomitisation des sédiments calcaires. — Com pt. Rend. Ac. Sci. Paris 209.: 597.
- ROSENBERG P. E.—HARKER R. I. 1956: Studies in the system CaCO_3 — MgCO_3 — FeCO_3 . I. Limits of solid solution along the binary join, CaCO_3 — FeCO_3 — Bull. Geol. Soc. Amer. 67.: 1728.
- RUSSEL K. L. et al. 1967: Marine dolomite of unusual composition. — Science. 155.: 189.

- SAYLES F. L.—TYFE W. S. 1973: The crystallization of magnesite from aqueous solution. — *Geochem. et Cosmochim. Acta* 37.: 87–89.
- SCHLOEMER H. 1953: Hydrothermale Entdolomitisierung. — *Fortschr. Min.* 32.: 64.
- SPANGENBERG K. 1949: Zur Genesis der Magnesitlagerstätte vom Galgenberg bei Zobten (Schlesien). *Neues Jahrbuch Min. Monatsh. Abt. A.*: 177.
- STEINFINK H.—SANS F. J. 1959: Refinement of the crystal structure of dolomite. — *Amer. Min.* 44.: 679.
- STRAHOV N. M. 1958: Facts and hypotheses on the question of the formation of dolomite rocks. — *Izv. Ak. Nauk. SSSR. Ser. Geol.*: 3–22.
- SUREAU J. F. 1974: Étude expérimentale de la dolomitisation de la calcite. — *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.* 97.: 300.
- TENNANT C. B.—BERGER R. W. 1957: X-ray determination of the dolomite-calcite ratio of a carbonate rock. — *Amer. Min.* 42.: 23.
- TÓTH Á.—T. GECSE É. 1980: Másodlagos mészkő (dedolomit) telérek a Nagygyézházi-medence felső-triász dolomit aljzatában. — (Kézirat).
- USDOWSKI H. E. 1967: Die Genese von Dolomit in Sedimenten. — Springer Verl. Berlin—Heidelberg—New York.
- WINCHELL H. 1956: The unit cells of calcite. — *Amer. Journ. Sci.* 254.: 65; 270.
- WYCKOFF R. W.—MERWIN H. E. 1924: The crystal structure of dolomite. — *Amer. Journ. Sci.* 5th Ser. 8.: 447.
- ZELLER E. J. et al. 1959: Laboratory precipitation of dolomitic carbonate. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* 70.: 1704.

SCANNING- ÉS FÉNYMIKROSKÓPOS FELVÉTELEK

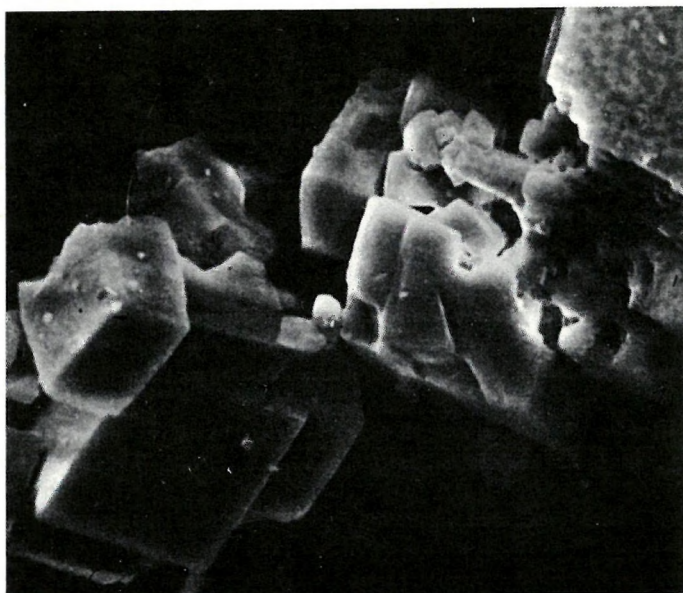


1

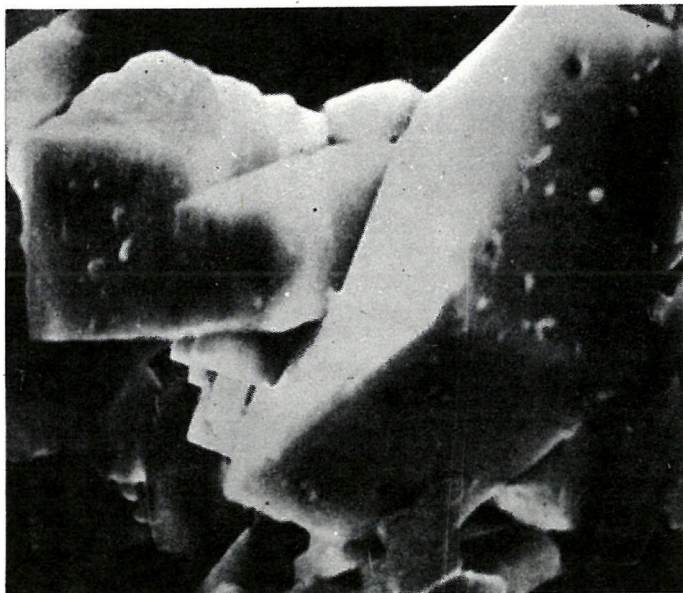


2

I. Tábla. 1. $\text{CaCO}_3(\text{s})\text{--Fe}^{2+}(\text{aq}) = 1:2$; szobahőmérsékleten 3 év. FeCO_3 19 500X. 2. $\text{CaCO}_3(\text{s})\text{--Fe}^{2+}(\text{aq}) = 1:2$; szobahőmérsékleten 5 év. FeCO_3 15 000X

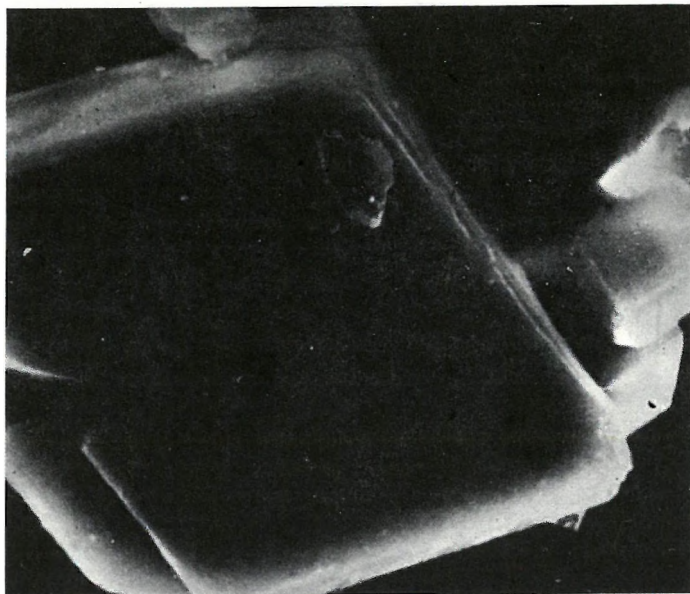


3

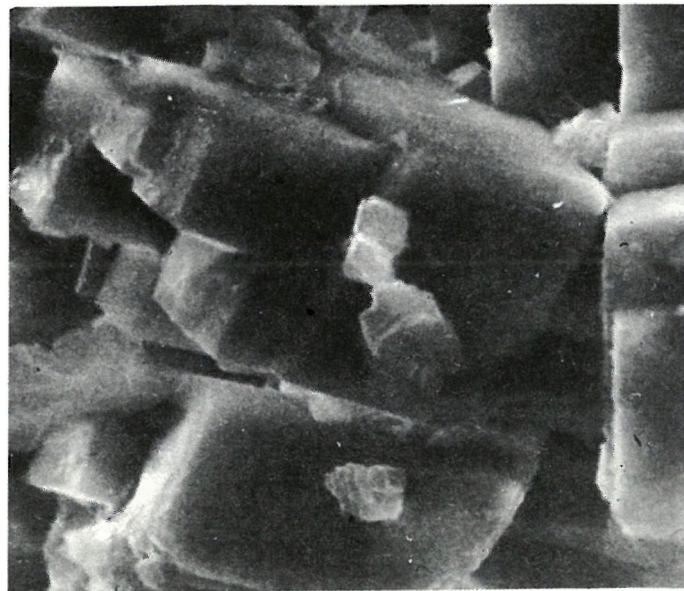


4

I. Tábla. 3. $\text{CaCO}_3(\text{s})-\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) = 70 : 30$; 50°C . Kalcit romboéderek, $6000\times$. 4. $\text{CaCO}_3(\text{s})-\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) = 50 : 50$; 50°C . Kalcit + $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $9000\times$

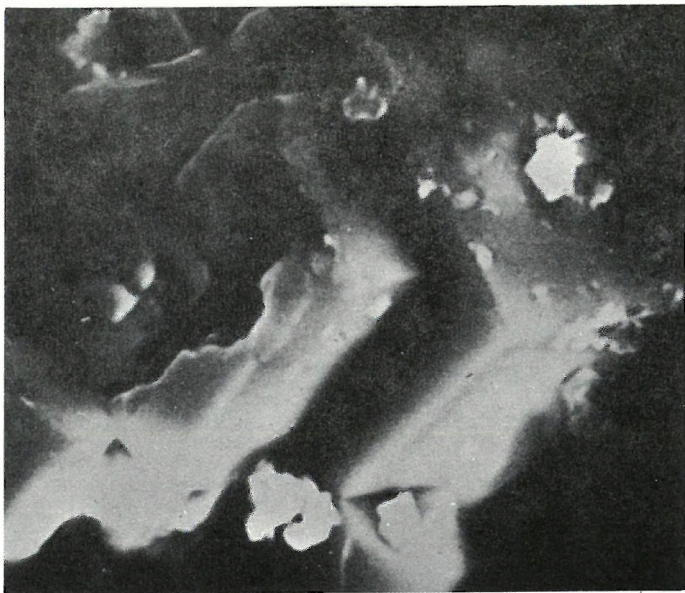


1

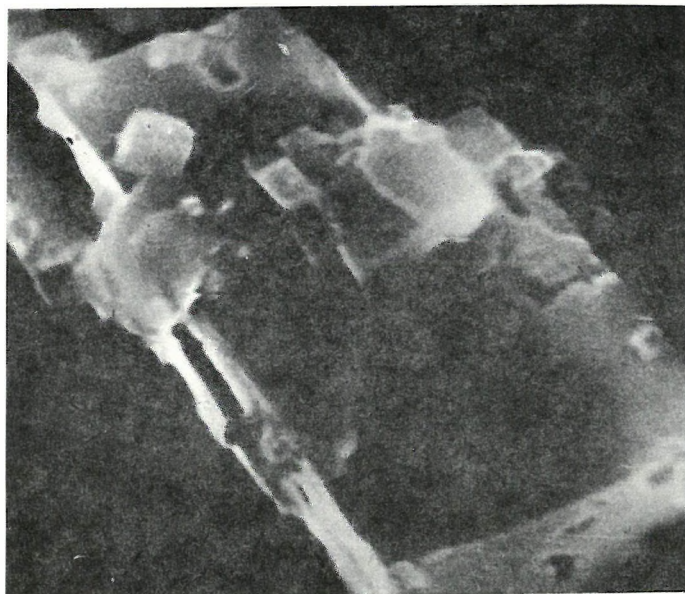


2

II. Tábla. 1. $\text{CaCO}_3(s) - \text{Mg}^{2+}(aq) = 70 : 30$; 125°C . Üreges kalcit romboéder fokozatosan feltöltődő MgCO_3 -tel. 3000X. 2. $\text{CaCO}_3(s) - \text{Mg}^{2+}(aq) = 30 : 70$; 70°C . $\text{MgCO}_3 - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ romboéderek. 7100X

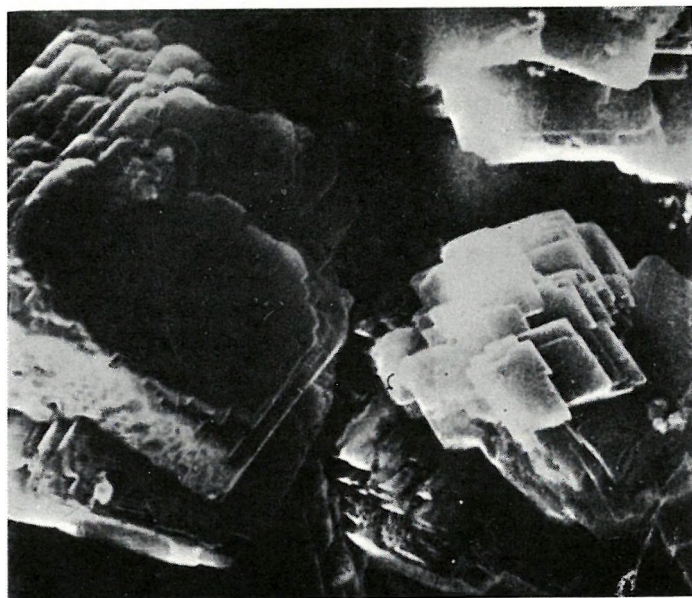


3

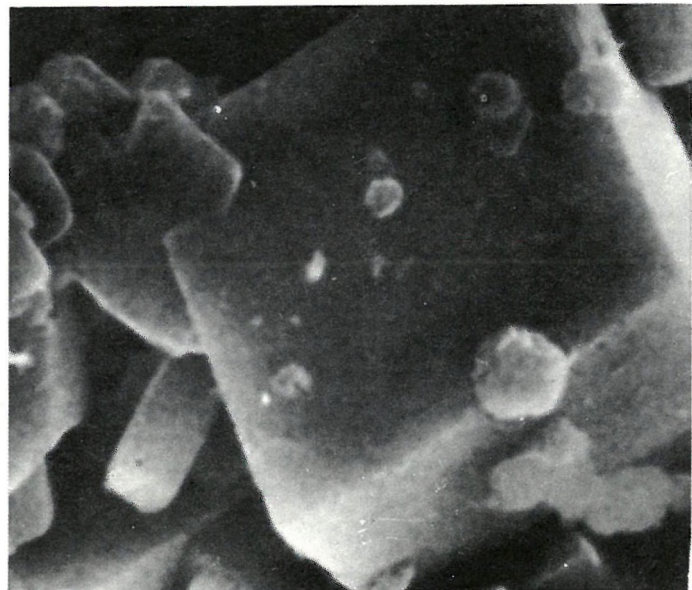


4

II. Tábla. 3. $\text{CaCO}_3(s) - \text{Mg}^{2+} = 70 : 30$; 175°C . Dolomit vázkristályok, üreges romboéderek. $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pikkelyek. 9000X.
4. $\text{CaCO}_3(s) - \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) = 70 : 30$; 200°C . Dolomit romboéderek. 27 000X

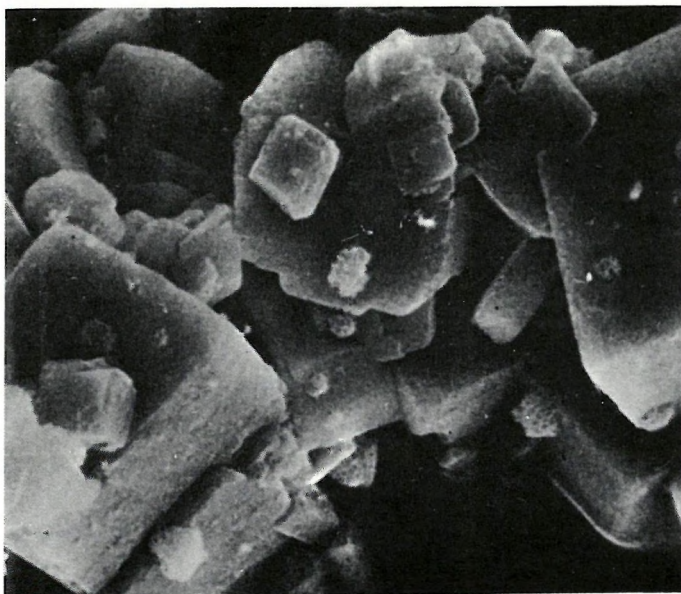


1



2

III. Tábla. 1. $\text{CaCO}_3(\text{s})-\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) = 30 : 70$; 200°C . Különböző méretű MgCO_3 romboéderekből álló kristálycsoport. $7200\times$.
 2. $\text{CaCO}_3(\text{s})-\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) = 30 : 70$; 200°C . MgCO_3 romboéder, felületén $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $8500\times$

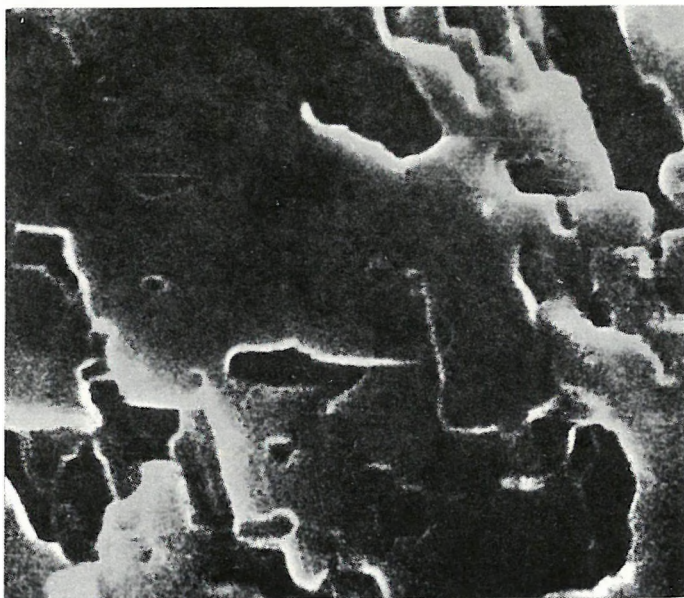


3

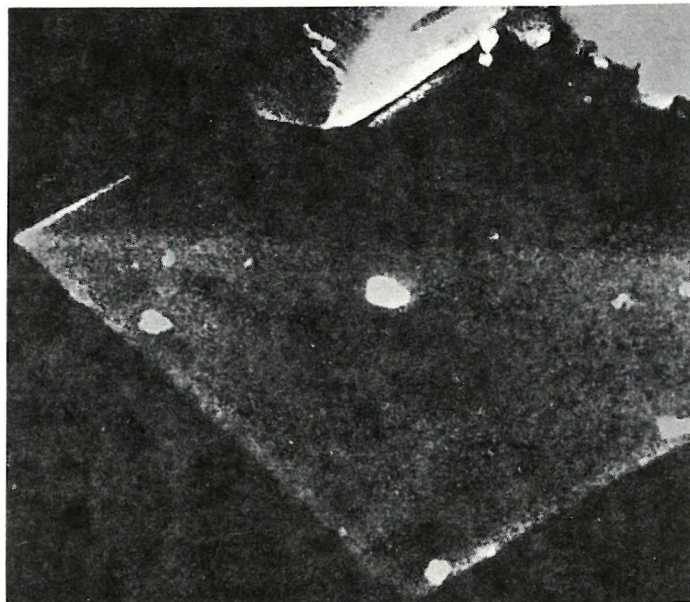


4

III. Tábla. 3. $\text{CaCO}_3(\text{s})-\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) = 30 : 70$; 225°C . $\text{MgCO}_3(\text{s})$ romboéderek. 8200X. 4. $\text{CaCO}_3(\text{s})-\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) = 50 : 50$; 275°C . Üreges MgCO_3 romboéderek visszaoldás képletekkel. 8400X

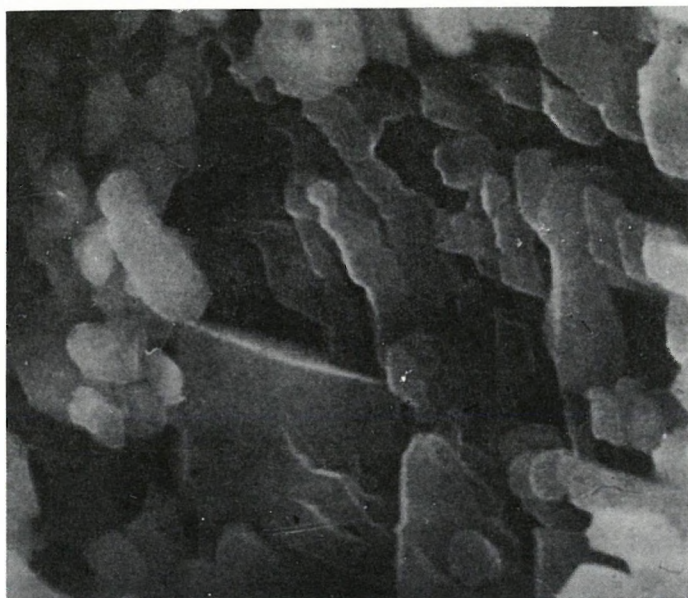


1

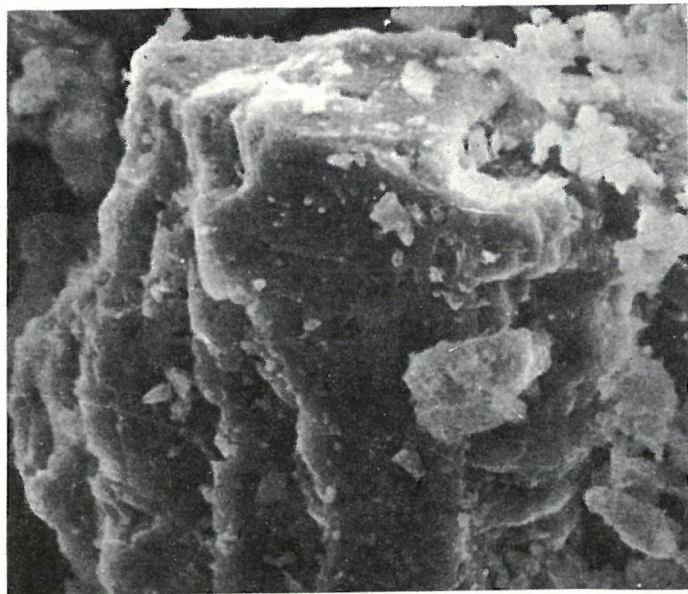


2

IV. Tábla. 1. $\text{CaCO}_3(s) - \text{Mg}^{2+}_{(aq)}$ = 50 : 50; 275 °C. Lépcsőzetesen feltöltődő üreges MgCO_3 romboéder. 19 000X. 2. $\text{CaCO}_3(s) - \text{Mg}^{2+}_{(aq)}$ = 50 : 50; 275 °C. Ép MgCO_3 romboéder. 7500X

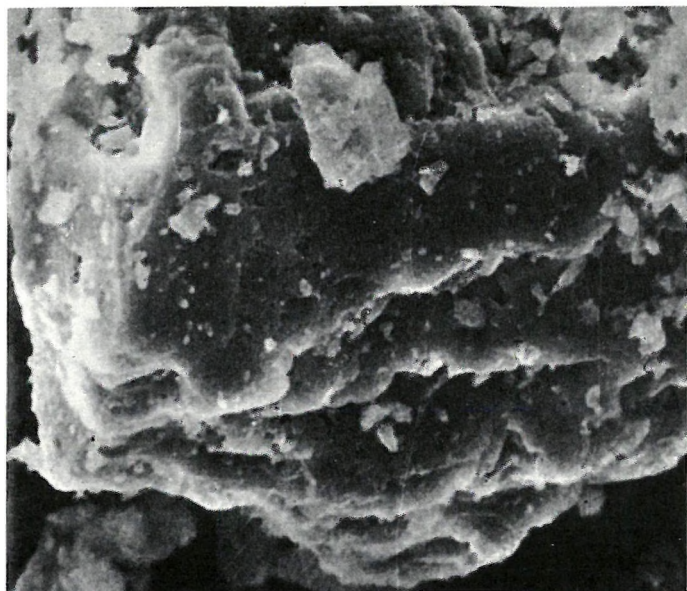


3

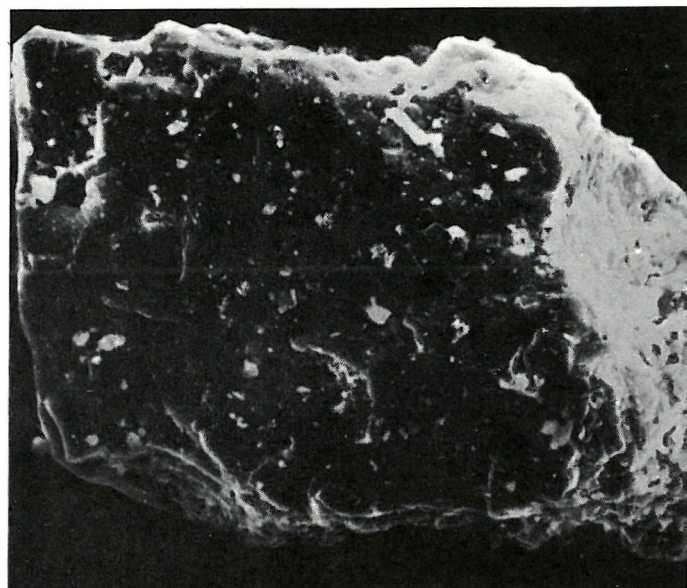


4

IV. Tábla. 3. $\text{CaCO}_3(\text{s})-\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) = 30 : 70$; 275°C . MgCO_3 romboéder üreg, belsejében jól kivehető fokozatos feltöltődés. A MgCO_3 poliédereken visszaoldódás nyomai láthatók. 15 000X. 4. Porló dolomit- $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) = 70 : 30$; 50°C . Dolomit romboéder diszlokált síkjain indul az átalakulás, a romboéder lemezessé válik. 7200X

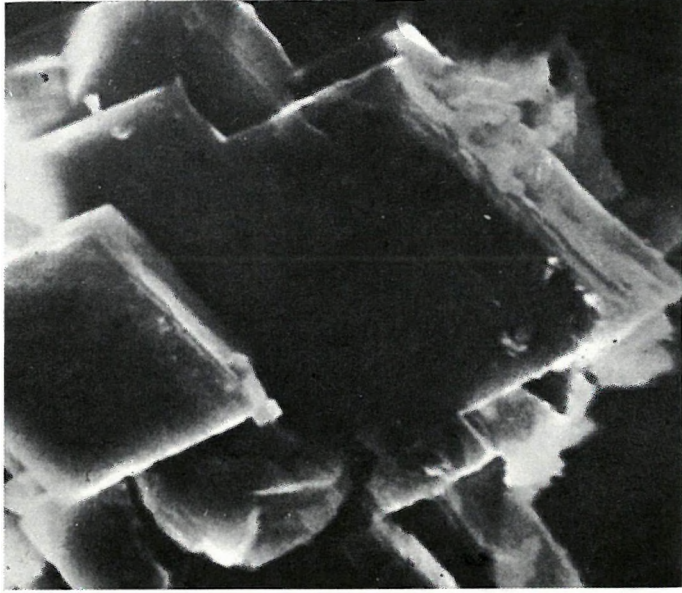


1

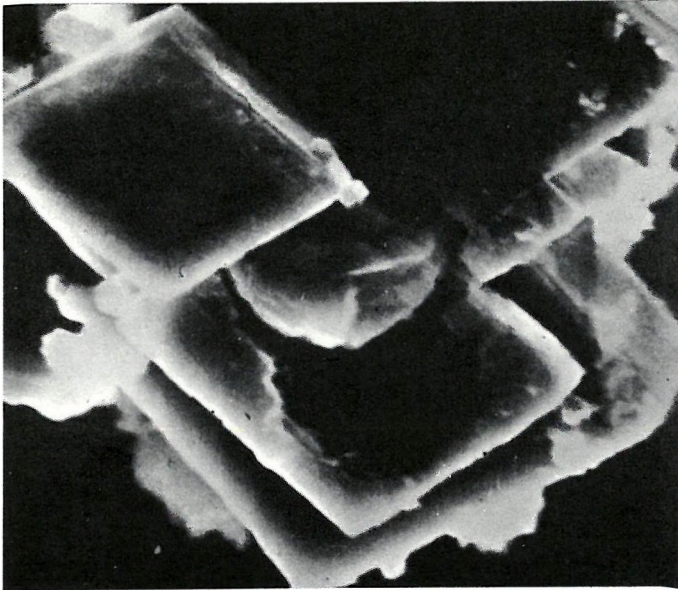


2

V. Tábla. 1. Porlódolomit— Mg^{2+} (aq) = 50 : 50; 100 °C. Ua. mint IV. Tábla, 4. kép. 7200X. 2. Porlódolomit— Mg^{2+} (aq) = 50 : 50; 125 °C. Ua. mint IV. Tábla 4. és V. Tábla 1. kép. 7200X

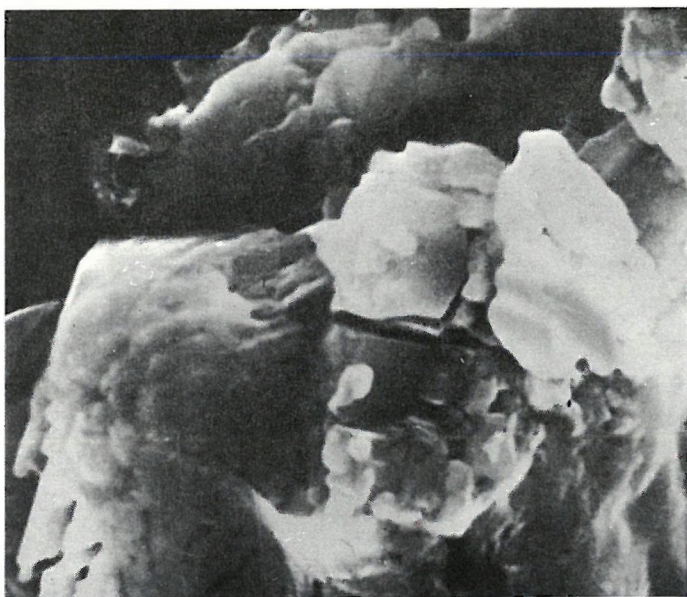


4

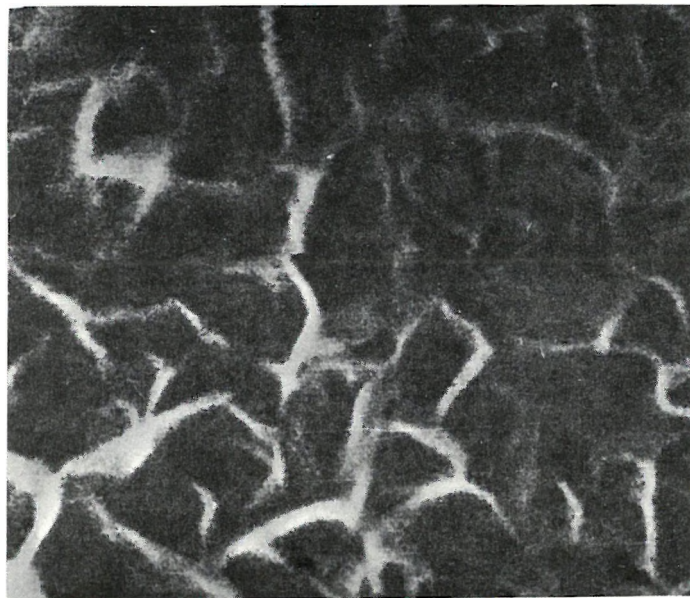


3

V. Tábla. 3. Porló dolomit— $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ = 30 : 70; 175 °C. Dolomit + MgCO_3 romboéderek. 9800X. 4. Porló dolomit— $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ = 30 : 70; 175 °C. Dolomit— MgCO_3 romboéderek. 16 000X

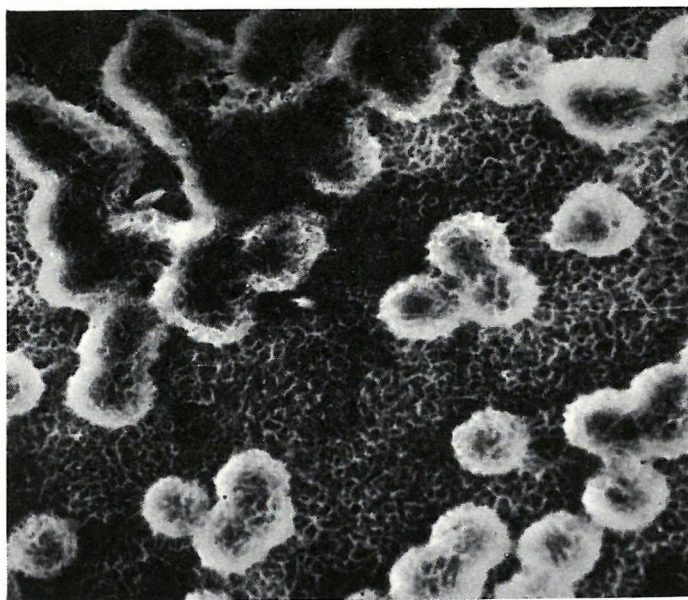


1

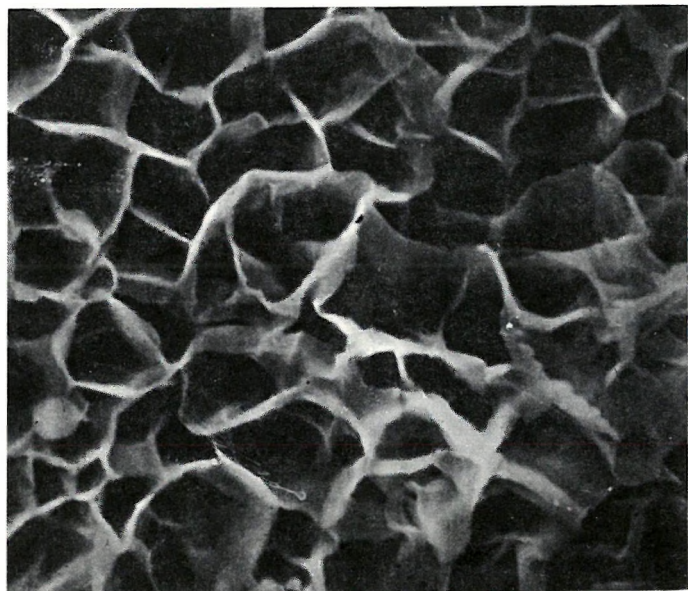


2

VI. Tábla. 1. Porlódolomit– $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ = 70930; 225 °C. MgCO_3 romboéderek visszaoldódásos felülettel. 9000X. 2. Porlódolomit– $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ = 70 : 30; 225 °C. MgCO_3 romboéder felületén $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sejtyszerű kristallitok. 30 000X

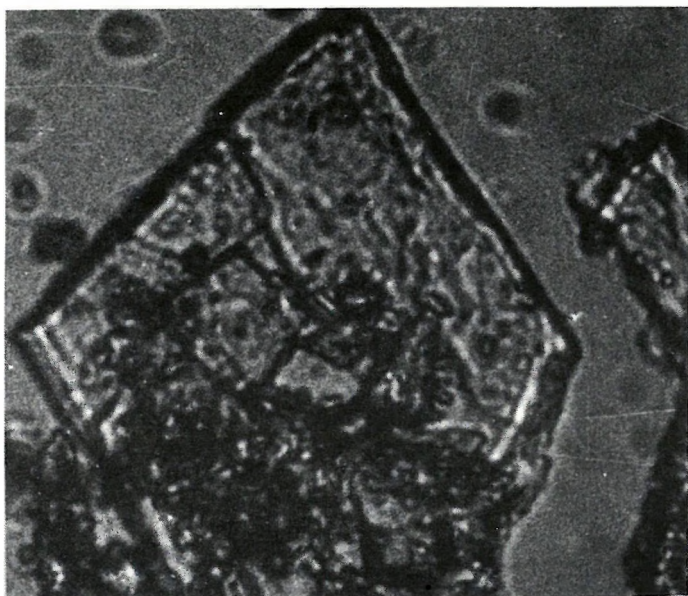


3

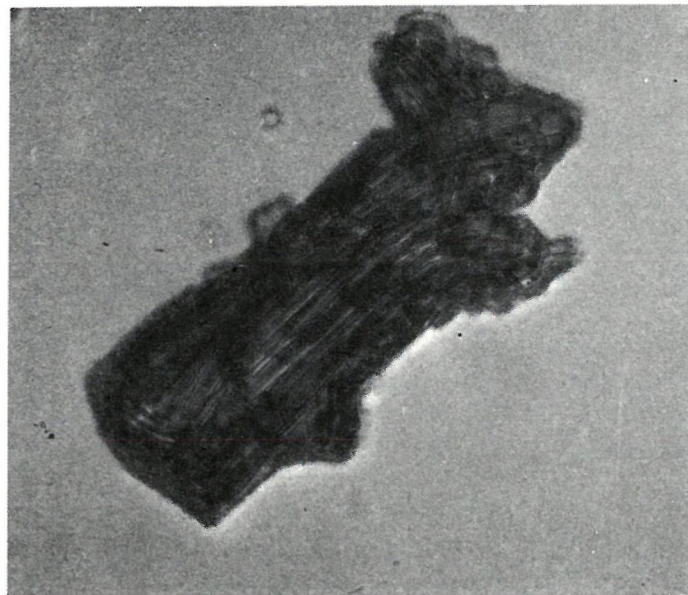


4

VI. Tábla. 3. $\text{MgCO}_3(\text{s}) - \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = 1 : 2$ rendszer; 250°C . Magnezit felületén kalcit + aragonit csoportosulások. $4800\times$. (1,0 mólos Ca^{2+} -oldat).
 4. $\text{MgCO}_3 - \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = 1 : 2$ rendszer; 250°C . $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sejtyszerű lemezek. A rendszer kalcit + aragonitot is tartalmaz. $30\,000\times$

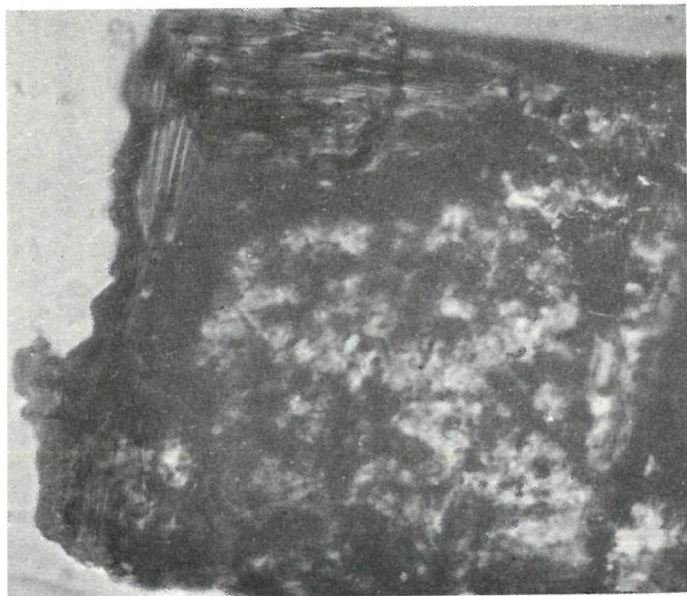


1

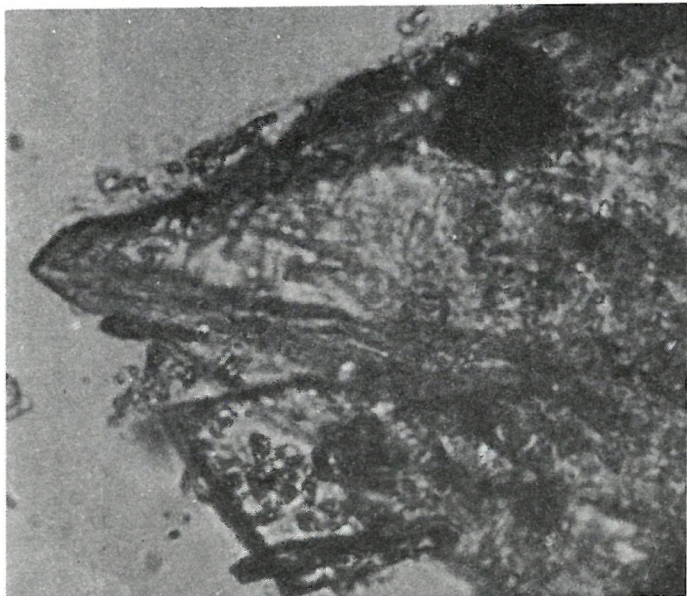


2

VII. Tábla. 1. $\text{MgCO}_3(\text{s})-\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = 2 : 1; 50^\circ\text{C}$ (2,5 mólos oldat). Magnezit hasadási romboéder felületén aragonit—vaterit képletek. 150X.
2. $\text{MgCO}_3(\text{s})-\text{Ca}^{2+} = 1 : 2; 50^\circ\text{C}$ (2,5 mólos oldat). Aragonit. 573X

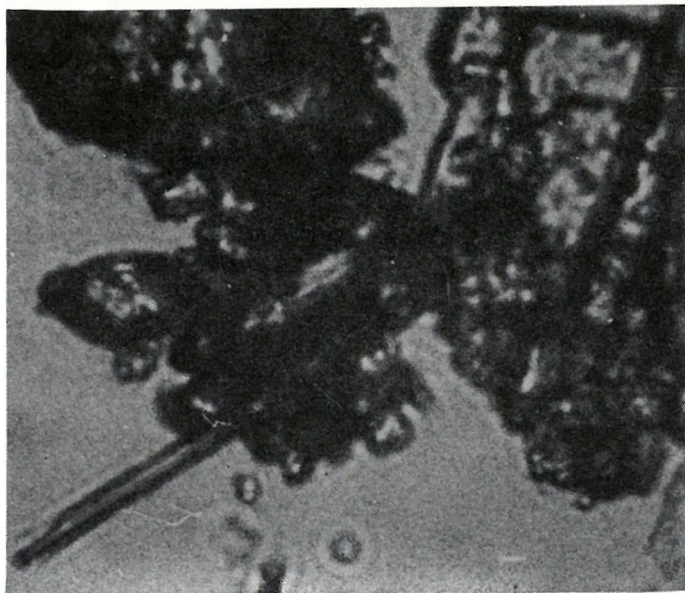


3

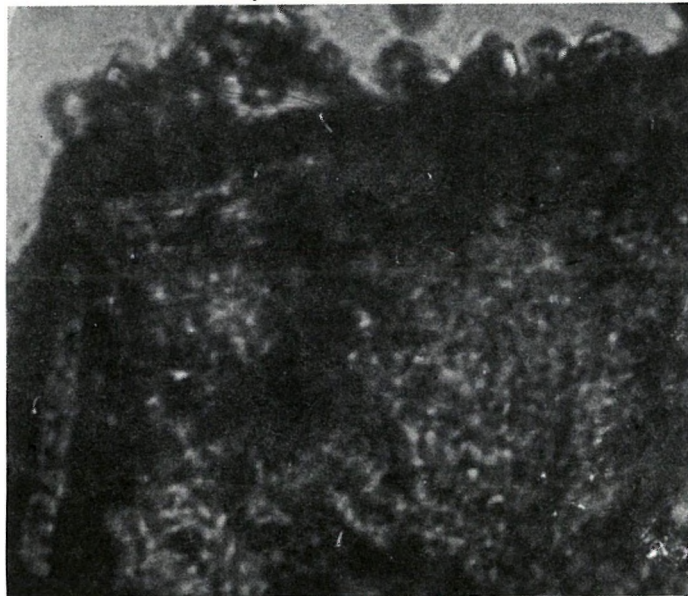


4

VII. Tábla. 3 $\text{MgCO}_3(s) - \text{Ca}^{2+}_{(aq)} = 1 : 2$; 125°C (2,5 mólos oldat). Epigén dolomit perimorfóza magnézit romboéder peremén. 157X.
4. $\text{MgCO}_3(s) - \text{Ca}^{2+}_{(aq)} = 2 : 1$; 175°C (2,5 mólos oldat). Tetőző forma epigén kialakulása magnézit felületén kalcit-aragonit kiválásokkal. 157X

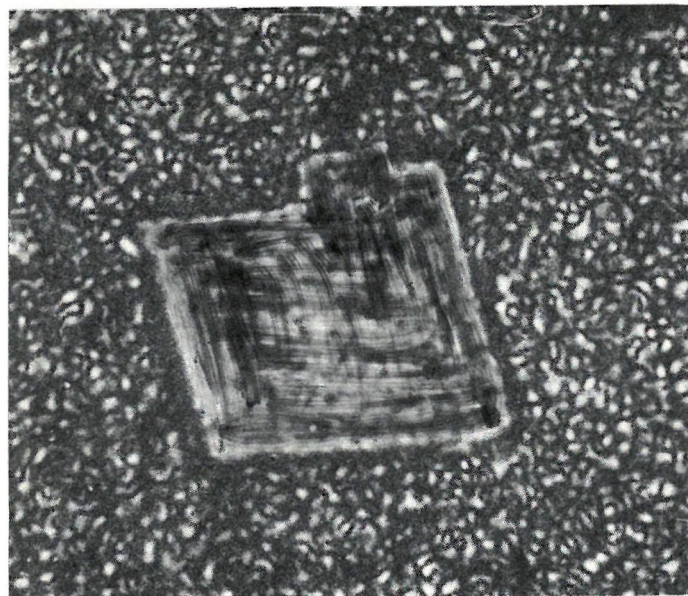


1



2

VIII. Tábla. 1. $\text{MgCO}_3(\text{s})-\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = 1:1$; 175°C (2,5 mólos oldat). Magnezit felületéről leágazó aragonitű kristály. $246\times$. 2. $\text{MgCO}_3(\text{s})-\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = 1:1$; 200°C (2,5 mólos oldat). Dolomit perimorfóza magnezit romboéder peremén, aragonit kirügyezésekkel. $157\times$



3



4

VIII. Tábla. 3. $\text{MgCO}_3(s) - \text{Ca}^{2+}_{(aq)} = 1 : 1$; 275°C (2,5 mólos oldat). Epigén MgCO_3 + dolomit + aragonitból álló szemcsehalmoz. benne romboéder-
ré tömörült magnezit(?) –dolomit(?). 275°C . 4. $\text{MgCO}_3(s) - \text{Ca}^{2+}_{(aq)} = 2 : 1$; 300°C (2,5 mólos oldat). Magnezit anyafázison sárgadt epigén
 MgCO_3 romboéder. 250°C

TARTALOM

1. Bevezetés	3
2. „Dolomitosodás—magnezitesedés” problémaköre	7
2.1. $\text{CaCO}_{3(s)}$ —kalcit + MgCl_2 — H_2O rendszer (A kalcit dolomitosodása, magnezitesedése)	7
2.1.1. $\text{CaCO}_{3(s)}$ — $\text{Mg}^{2+} = 1 : 1,60$	7
2.1.2. $\text{CaCO}_{3(s)}$ — $\text{Mg}^{2+} = 70 : 30$	8
2.1.2.1. Vegyelemzések értékelése (1., 2. táblázat)	8
2.1.2.2. Kristályfázisok	8
2.1.3. $\text{CaCO}_{3(s)}$ — $\text{Mg}^{2+} = 50 : 50$	12
2.1.3.1. Vegyelemzések értékelése (1., 2. táblázat)	12
2.1.3.2. Kristályfázisok	12
2.1.4. $\text{CaCO}_{3(s)}$ — $\text{Mg}^{2+} = 30 : 70$	13
2.1.4.1. A vegyelemzések értékelése (1., 2. táblázat)	13
2.1.4.2. Kristályfázisok jellemzése	14
2.2. Porló dolomit + MgCl_2 — H_2O rendszer	18
2.2.1. Porló dolomit : $\text{Mg}^{2+} = 70 : 30$ (4., 5. táblázat)	19
2.2.1.1. Vegyelemzések értékelése	19
2.2.1.2. Kristályfázisok	19
2.2.2. Porló dolomit : $\text{Mg}^{2+} = 50 : 50$ (4., 5. táblázat)	19
2.2.2.1. Vegyelemzések értékelése	19
2.2.2.2. Kristályfázisok	22
2.2.3. Porló dolomit : $\text{Mg}^{2+} = 30 : 70$ (4., 5. táblázat)	22
2.2.3.1. Vegyelemzések értékelése	22
2.2.3.2. Kristályfázisok	23
2.3. A kalcit + Mg^{2+} és dolomit + Mg^{2+} oldatrendszer genetikai értelmezése ..	23
3. „Dedolomitosodás—rekalcitosodás” problémaköre	25
3.1. MgCO_3 (magnezit) + CaCl_2 — H_2O rendszer (A magnezit „rekalcitosodása”) ..	25
3.1.1. $\text{MgCO}_{3(s)}$: $\text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ (1,0 mólos oldat)	26
3.1.1.1. Vegyelemzések értékelése (6. táblázat)	26
3.1.2. $\text{MgCO}_{3(s)}$: $\text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ (1,0 mólos oldat)	26

3.1.2.1. Vegyelemzések értékelése (6. táblázat)	26
3.1.3. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ (1,0 mólos oldat)	27
3.1.3.1. Vegyelemzések értékelése (6. táblázat)	27
3.1.1. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ kristályfázisai (1,0 mólos oldat)	30
3.1.2. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ kristályfázisai (1,0 mólos oldat)	32
3.1.3. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ kristályfázisai (1,0 mólos oldat)	32
3.1.4. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ (2,5 mólos oldat)	33
3.1.4.1. Vegyelemzések értékelése (7. táblázat)	33
3.1.5. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ (2,5 mólos oldat)	36
3.1.5.1. Vegyelemzések értékelése (7. táblázat)	36
3.1.6. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ (2,5 mólos oldat)	37
3.1.6.1. Vegyelemzések értelmezése (7. táblázat)	37
3.1.4. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)	38
3.1.5. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)	39
3.1.6. $\text{MgCO}_{3(s)} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)	39
3.2. Porló dolomit– $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ rendszer („dedolomitosodás–rekalcitosodás”)	40
3.2.1. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ (1,0 mólos oldat)	40
3.2.1.1. Vegyelemzések értékelése (8. táblázat)	40
3.2.2. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ (1,0 mólos oldat)	41
3.2.2.1. Vegyelemzések értékelése (8. táblázat)	41
3.2.3. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ (1,0 mólos oldat)	41
3.2.3.1. Vegyelemzések értékelése (8. táblázat)	41
3.2.1. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ kristályfázisai (1,0 mólos oldat)	44
3.2.2. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ kristályfázisai (1,0 mólos oldat)	46
3.2.3. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ kristályfázisai (1,0 mólos oldat)	46
3.2.4. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ (2,5 mólos oldat)	47
3.2.4.1. Vegyelemzések értékelése (9. táblázat)	47
3.2.5. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ (2,5 mólos oldat)	47
3.2.5.1. Vegyelemzések értékelése (9. táblázat)	47
3.2.6. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ (2,5 mólos oldat)	51
3.2.6.1. Vegyelemzések értékelése (9. táblázat)	51
3.2.4. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 2 : 1$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)	52
3.2.5. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 1$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)	52
3.2.6. Porló dolomit : $\text{Ca}^{2+} = 1 : 2$ kristályfázisai (2,5 mólos oldat)	53
3.3. „Meszes dolomit”+ $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ rendszer	53
3.3.1. „Meszes dolomit”+ Ca^{2+} rendszer termékeinek vegyelemzési értéke- lései (10. táblázat)	56
3.3.2. „Meszes dolomit” : Ca^{2+} rendszer kristályfázisai	56
4. Kristályfázisok morfológiai értékelése	59
5. Összefoglalás	63
6. Irodalom	65
7. Scanning- és fénymikroszkópos felvételek	69

